T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Mention Sciences

par

Marcelle RASTOIX

PARTAGE DE COMPLEXES D'ELEMENTS METALLIQUES ENTRE UNE RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS ET LES MELANGES EAU-METHANOL-ACIDE CHLORHYDRIQUE

Soutenue le 19 janvier 1972, devant la Commission d'Examen

MM.	G. CHARLOT	Président
	B. TREMILLON G. DELARUE	Examinateurs
	C. POITRENAUD	Invité

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Mention Sciences

par

Marcelle RASTOIX

PARTAGE DE COMPLEXES D'ELEMENTS METALLIQUES ENTRE UNE RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS ET LES MELANGES EAU-METHANOL-ACIDE CHLORHYDRIQUE

Soutenue le 19 janvier 1972, devant la Commission d'Examen

MM.	G. CHARLOT	Président
	B. TREMILLON G. DELARUE	Examinateurs
	C. POITRENAUD	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires.

Monsieur le Professeur CHARLOT, Membre de l'Institut, après m'avoir vivement conseillé d'entreprendre ce travail, a bien voulu accepter de diriger les recherches. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde gratitude. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant la Présidence du Jury.

Je remercie Monsieur le Professeur TREMILLON d'avoir contribué pour une part importante à ma formation scientifique, d'abord par ses cours puis par ses conseils dans l'orientation de ce travail.

Ce que je dois à Monsieur DELARUE, Maître de Conférences à l'I. N. S. T. N., déborde largement le cadre de cette Thèse. Depuis dix ans j'ai bénéficié quotidiennement de son expérience scientifique et pédagogique ; je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur POITRENAUD, Ingénieur à l'I. N. S. T. N., qui a contribué à maintes reprises, par des discussions fructueuses et toujours bienveillantes, à l'accomplissement de ce travail.

Je remercie également le Commissariat à l'Energie Atomique, et tout particulièrement Monsieur BAUER, Adjoint au Directeur de

l'I. N. S. T. N., et Monsieur LEMOIGNE auprès de qui j'ai toujours trouvé les plus vifs encouragements.

Je tiens aussi à exprimer à mes collègues et au personnel du Laboratoire toute ma reconnaissance pour la plus grande sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée.

TABLE DES MATIERES

Pages

- RESUME 1

- INTRODUCTION 5

- CHAPITRE I - Etude théorique 7

  Expression du coefficient-limite de partage en fonction de la concentration du complexant en solution

- CHAPITRE II - Etude des complexes chlorure d'uranyle (VI) et chlorure de cadmium dans l'eau et dans les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol.

  1 - Rappels théoriques 17
  2 - Cas de l'uranium 18
  3 - Cas du cadmium 27

- CHAPITRE III - Pénétration des ions chlorure dans une résine échangeuse d'anions. Détermination du volume et de la composition de la solution retenue par la résine. 49

- CHAPITRE IV - Etude de la fixation du chlorure d'uranyle (VI) en solution aqueuse et dans des mélanges eau-alcool

1 - Etude bibliographique 59
2 - Résultats expérimentaux et discussion 60
3 - Conclusion 72

- CHAPITRE V - Etude de la fixation du chlorure de cadmium en solution aqueuse et dans des mélanges eau-méthanol

1 - Etude bibliographique 73
2 - Résultats expérimentaux et discussion 74
3 - Conclusion 87

- CONCLUSION GENERALE 89

- ANNEXES :

Annexe I - Etude spectrophotométrique des complexes chlorure d'uranyle (VI)

1,1 - Introduction 95
1,2 - Principe de la méthode spectrophotométrique 96
1,3 - Etude expérimentale et exploitation des résultats 100

Annexe II - Etude polarographique des complexes chlorure du cadmium

2,1 - Principe de la méthode polarographique 109
2,2 - Etude expérimentale et calcul des constantes des complexes chlorure du cadmium dans quelques eau-méthanol et eau-éthanol. 112

Annexe III -

3,1 - Technique expérimentale 121

3,1,1 - Traitement de la résine. Mesure de ses caractéristiques 121

3.1.2 - Etude d'un équilibre entre résine et solution 123
3.1.3 - Mesure des constantes des complexes chlorure de l'uranium (VI) et du cadmium 125

3.2 - Méthodes de dosage 127

3.2.1 - Dosage de l'uranium 127
3.2.2 - Dosage du cadmium 128
3.2.3 - Dosage des chlorures 130
3.2.4 - Dosage du méthanol 132

3.3 - Exploitation statistique des résultats 133

- BIBLIOGRAPHIE 137

RESUME

Nous avons étudié la fixation du chlorure d'uranyle (VI) et du chlorure de cadmium sur une résine échangeuse d'ions dans des mélanges variés eau-méthanol. Ces éléments ont été choisis comme représentatifs de types très différents de complexes en solution. Nous avons déterminé des courbes de variation du coefficient-limite de partage en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique en solution dans ces mélanges eau-méthanol ; nous nous sommes proposés d'interpréter ces courbes dans des domaines très étendus de concentration du complexant. Nous avons établi des relations entre le coefficient-limite de partage P_o et la concentration du complexant en solution pour les deux cas considérés ; nous avons été amenés à déterminer successivement :

1 - La variation de la concentration des ions chlorure dans la résine en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique en solution dans des mélanges variés eau-méthanol.

2 - Les valeurs des constantes de formation des complexes chlorure d'uranyle (VI) et chlorure de cadmium en solution.

Nous avons identifié par spectrophotométrie le seul complexe UO_2Cl^+ pour des mélanges de concentration maximale égale à 70 °/₀ de méthanol. Dans le mélange à 90 °/₀ le complexe UO_2Cl_2 de stabilité très faible semble se former.

En solution aqueuse et dans les mélanges eau-méthanol, les complexes $CdCl^{+}$, $CdCl_2$, $CdCl_3^{-}$, $CdCl_4^{2-}$ coexistent en solution. Les valeurs de leurs constantes de formation ont été déterminées par polarographie.

Pour ces deux éléments, la relation de Debye et Hückel est suivie pour des forces ioniques inférieures à 4 ; nous avons calculé les constantes de formation à force ionique nulle β_i^o et nous avons étudié les variations de $\log \beta_i^o$ avec l'inverse de la constante diélectrique Une dépendance linéaire entre β_i^o et $1/\varepsilon$ peut être mise en évidence.

Les relations établies nous ont permis le calcul des constantes de formation des complexes chlorure d'uranyle (VI) et chlorure de cadmium dans des mélanges variés eau-méthanol et eau éthanol.

Ayant étudié les variations, avec la concentration d'acide chlorhydrique en solution, des différents facteurs dont dépend le coefficient de partage, nous avons fait des hypothèses sur les équilibres entre résine et solution et sur la nature des complexes prédominant dans la résine.

Le complexe chlorure d'uranyle identifié dans la résine mise en contact avec une solution aqueuse ou des mélanges hydroalcooliques, est UO_2Cl_2.

En solution aqueuse le complexe prédominant dans la résine est $CdCl_4^{2-}$. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par différents auteurs en milieu chlorhydrique dilué. La formation de ces complexes permet une bonne interprétation de la courbe $P_o = f([HCl]_s)$ pour des concentrations inférieures à 7 M . dans les mélanges eau-méthanol

l'existence du complexe $CdCl_4^{2-}$ dans la résine ne permet pas d'expliquer les valeurs des coefficients de partage aux fortes concentrations d'acide chlorhydrique. Nous avons été conduit à envisager la formation du composé H_2CdCl_4 dans la résine bien que son existence soit contestable dans les mélanges hydroalcooliques. Cette supposition permet une bonne interprétation des coefficients de partage dans tout le domaine de concentration étudié.

Nous avons pour ces deux éléments calculé les constantes d'échange d'ions des équilibres supposés. La valeur de ces constantes augmente notablement avec le pourcentage de méthanol en solution ; leur variation avec l'inverse de la constante diélectrique permet de prévoir les courbes $P_o = f([HCl_s])$ dans des mélanges variés eau-méthanol.

Ce travail a montré qu'il était possible d'interpréter les courbes de variations du coefficient limite de partage avec la concentration d'acide chlorhydrique en solution dans des mélanges hydroalcooliques et pour des domaines étendus de la concentration du complexant en solution.

Ce mode de raisonnement pourrait être étendu à d'autres solvants et d'autres éléments.

INTRODUCTION

Depuis que Sussmann [1] en 1945 a suggéré que des complexes anioniques pouvaient être fixés sur résine échangeuse d'anions, de nombreux auteurs ont mis cette propriété à profit pour réaliser la séparation d'un grand nombre d'éléments. Les séparations ont généralement été prévues à partir de l'étude des variations du coefficient-limite de partage P_o en fonction de la concentration du complexant X^- en solution. L'interprétation des courbes $P_o = f([X^-_S])$ a fait l'objet de plusieurs théories. La plus ancienne, celle de Fronaeus [2] est applicable uniquement aux milieux dilués. En solution concentrée on doit tenir compte des coefficients d'activité. Kraus et Nelson [3] [4] ainsi que Marcus et Coryell [5] [6] [7] ont établi des théories qui permettent de faire des hypothèses sur la nature des complexes dans la solution et dans la résine. Lorsque les constantes des complexes en solution et la concentration du complexant dans la résine sont connues, il est possible à l'aide des courbes $P_o = f([X^-_S])$ d'obtenir des renseignements sur les complexes dans la résine et sur les constantes d'échange d'ions. C'est la méthode utilisée par Marple [8] dans le cas de la fixation du chlorure de cadmium pour des concentrations en acide chlorhydrique inférieures à 2 M. Nous avons exploité cette méthode dans des domaines de concentration en complexant plus étendus et dans des mélanges eau-solvant organique. Nous l'avons appliquée au cas de la fixation du chlorure d'uranyle (VI)

et du chlorure de cadmium dans des mélanges eau-acide chlorhydrique-méthanol. Les deux éléments ont été choisis comme représentatifs de deux cas correspondant à des stabilités très différentes de complexe chlorure en solution.

CHAPITRE I

ETUDE THEORIQUE

Soit une résine échangeuse d'anions ammonium quaternaire sous forme anionique X^- , X^- étant un anion capable de donner avec le cation métallique M^{2+}, les complexes MX^+, MX_2 , MX_3^- etc... caractérisés par l'équilibre général :

$$M_S^{2+} + i\, X_S^- \rightleftharpoons MX_{i\ S}^{2-i}$$

de constante apparente de formation β_i .

Si cette résine est mise en contact avec une solution contenant l'élément M , l'anion X^- à la concentration $[X_S^-]$ et leurs complexes, des équilibres de partage et d'échange peuvent avoir lieu entre la résine et la solution.

Bien que la possibilité de la présence des espèces M^{2+} et MX^+ ne soit pas exclue dans la résine, nous ne considérerons que la formation de complexes neutre et anioniques. Ceux-ci peuvent pénétrer dans la résine par suite des équilibres :

$$M^{2+} + 2X_S^- \rightleftharpoons MX_{2R}$$

$$M^{2+} + 2X_S^- + X_R^- \rightleftharpoons MX_{3R}^-$$

$$M^{2+} + 2X_S^- + 2X_R^- \rightleftharpoons MX_{4R}^{2-} \quad \text{etc...}$$

ou par l'équilibre global

$$M_S^{2+} + 2X_S^- + (i-2)\,X_R^- \rightleftharpoons MX_{i\ R}^{2-i}$$

de constante apparente

$$K_i = \frac{[MX_{i\ R}^{2-i}]}{[M_S^{2+}]\,[X_S^-]^2\,[X_R^-]^{i-2}} \qquad (1)$$

- i varie de 2 à n (n étant la coordinance du cation M^{2+})
- les termes entre crochets symbolisent les concentrations.

Les constantes K_i dépendent des coefficients d'activité des espèces en solution et dans la résine.

$\gamma_{M^{2+}}$ et γ_{X^-} étant les coefficients d'activité des ions M^{2+} et X^-, en solution posons :

$$K_i^* = \frac{K_i}{\gamma_{M_S^{2+}}\,\gamma_{X_S^-}^2}$$

La relation (1) peut s'écrire :

$$K_i^* = \frac{[M\,X_{i\ R}^{2-i}]}{[M_S^{2+}]\,[X_S^-]^2\,\gamma_{M_S^{2+}}\,\gamma_{X_S^-}^2\,[X_R^-]^{i-2}} \qquad (2)$$

Les constantes K_i^* dépendent seulement des coefficients d'activité des espèces dans la résine. La force ionique étant toujours élevée dans la résine et ses variations beaucoup moins importantes qu'en solution, nous pouvons supposer en première approximation que les constantes K_i^* ne varient pas avec $[X_S^-]$.

La concentration totale M_R de l'élément dans la résine est :

$$M_R = [MX_{2\,R}] + [MX_{3\,R}^-] + \ldots + [MX_{i\,R}^{2-i}]$$

En remplaçant $MX_{i\,R}^{2-i}$ par sa valeur tirée de la relation (2) nous avons :

$$M_R = [M_S^{2+}]\,[X_S^-]^2\,\gamma_{M^{2+}}\,\gamma_{X^-}^2 \sum_{i=2}^{i=n} K_i^*\,[X_R^-]^{i-2}$$

La concentration totale M_S de l'élément en solution est :

$$M_S = [M_S^{2+}] + [MX_S^+] + \ldots. + [MX_{i\,S}^{2-i}]$$

ou encore :

$$M_S = [M_S^{2+}]\,[\,1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i\,[X_S^-]^i\,]$$

Posons :

$$\alpha_{MX} = 1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i\,[X_S^-]^i$$

d'où

$$M_S = [M_S^{2+}]\,\alpha_{MX}$$

Le coefficient de partage global P de l'élément M peut s'écrire :

$$P = \frac{[X_S^-]^2}{\alpha_{MX}} \gamma_{M^{2+}} \gamma_{X^-}^2 \sum_{i=2}^{i=n} K_i^* [X_R^-]^{i-2} \qquad (3)$$

Aux forces ioniques élevées les coefficients d'activité sont donnés par la relation :

$$-\log \gamma = \frac{A \sqrt{I} Z^2}{1 + a B \sqrt{I}} - \delta I$$

A et B sont des paramètres qui dépendent de la température et de la constante diélectrique,

a est un paramètre qui correspond sensiblement à la valeur du rayon ionique de l'ion solvaté, mesuré en Angström,

Z est la charge de l'ion considéré,

δ est une constante empirique qui varie avec ε mais qui n'est pas connue à priori,

I est la force ionique.

Si nous supposons que la concentration du cation M^{2+} en solution est faible devant celle du complexant, la force ionique est imposée par la concentration de $[X_S^-]$, d'où :

$$\log (\gamma_{M^{2+}} \gamma_{X^-}^2) = - Y_2 + \delta_2 [X_S^-] \qquad (4)$$

avec :

$$Y_2 = \frac{4 A \sqrt{I}}{1 + a_M B \sqrt{I}} + \frac{2 A \sqrt{I}}{1 + a_X B \sqrt{I}} \qquad (4bis)$$

$$\delta_2 = \delta_{M^{2+}} + 2 \delta_{X^-}$$

L'expression (3) peut s'écrire :

$$\log P = \log \frac{[X_S^-]^2}{\alpha_{MX}} - Y_2 + \delta_2 [X_S^-] + \log \Sigma K_i^* [X_R^-]^{i-2}$$

En posant :

$$\lambda = \frac{\alpha_{MX}}{[X_S^-]^2} \quad \text{et} \quad Z = \log \lambda P + Y_2$$

Nous avons :

$$Z = \delta_2 [X_S^-] + \log \Sigma K_i^* [X_R^-]^{i-2}$$

Dans le cas où un seul complexe est fixé dans la résine, l'expression Z prend la forme :

$$Z = \delta_2 [X_S^-] + \log K_i^* [X_R^-]^{i-2} \qquad (5)$$

Quelle que soit la nature du complexe fixé, la courbe $Z = f([X_S^-])$ est une droite pour les faibles concentrations de $[X_S^-]$. En effet la pénétration de l'électrolyte dans la résine est dans ce cas négligeable comme le montre la figure 1. Aux concentrations plus élevées, $[X_R^-]$ augmente notablement et dans le cas général la courbe présente une concavité vers le haut. Si le complexe fixé dans la résine est MX_2 la valeur du Z se réduit à l'expression :

$$Z = \delta_2 [X_S^-] + \log K_2^*$$

Z est indépendant de $[X^-_R]$ et varie linéairement avec $[X^-_S]$.

Dans le cas général le coefficient i du complexe MX_i^{i-2} fixé dans la résine peut être déterminé de la façon suivante : on calcule δ_2 aux faibles concentrations de $[X^-_S]$ et l'on étudie les variations de la fonction :

$$Z - \delta_2 [X^-_S] = f [\log [X^-_R]]$$

La pente de la droite donne i - 2 et permet l'identification du complexe dans la résine et le calcul de la constante d'échange K_i^*.

Dans le cas particulier de formation de complexe neutre stable en solution, la connaissance des coefficients d'activité $\gamma_{M^{2+}}$, γ_{X^-} n'est pas nécessaire pour la détermination de la constante K_i^*.

En effet en symbolisant les activités des différentes espèces par les termes entre barres on peut écrire :

$$\beta_2 = \frac{\left|MX_2\right| \gamma_{MX_2}}{\left|M^{2+}\right| \gamma_{M^{2+}} \left|X^-\right|^2 \gamma_{X^-}^2}$$

En désignant par β_i la constante du complexe MX_2 nous avons :

$$\frac{\beta_2}{\overset{\circ}{\beta}_2} = \frac{\gamma_{M^{2+}} \gamma_{X^-}^2}{\gamma_{MX_2}} \qquad (6)$$

Si l'on suppose que le coefficient d'activité de la molécule MX_2 est égal à 1 [9], la relation précédente devient :

$$\frac{\beta_2}{\overset{\circ}{\beta}_2} = \gamma_{M^{2+}} \gamma_{X^-}^2$$

La valeur du coefficient de partage exprimée par la relation (3) peut s'écrire :

$$P = \frac{[X_S^-]^2}{\alpha_{MX}} \quad \frac{\beta_2}{\overset{\circ}{\beta}_2} \quad K_i^* [X_R^-]^{i-2}$$

En posant :

$$\lambda' = \frac{\alpha_{MX}}{\beta_2 [X_S^-]^2} \quad \text{et} \quad K_i^{*'} = \frac{K_i^*}{\overset{\circ}{\beta}_2}$$

nous avons :

$$\lambda' P = \Sigma K_i^{*'} [X_R^-]^{i-2}$$

Dans le cas de formation d'un seul complexe dans la résine l'expression $\lambda'P$ devient :

$$\lambda' P = K_i^{*'} [X_R^-]^{i-2}$$

ou encore

$$\boxed{\log \lambda' P = \log K_i^{*'} [X_R^-]^{i-2}} \qquad (7)$$

Le calcul des constantes d'échange d'ions en solution aqueuse ou dans des mélanges variés est possible sous deux conditions : les constantes des complexes en solution β_i et la concentration du complexant dans la résine doivent être connues pour toute concentration du complexant en solution.

Nous avons appliqué cette méthode aux complexes chlorure d'uranyle (VI) et de cadmium dans des mélanges eau-alcool. La détermination des constantes β_i de ces éléments fait l'objet du Chapitre II. Le

comportement de la résine Dowex 1 X 8 en contact avec les mélanges eau-alcool-HCl et en particulier la pénétration des ions chlorure dans cette résine sont décrits dans le Chapitre III. Nous avons étudié dans les Chapitres IV et V le partage des chlorures d'uranyle et de cadmium entre la résine et les mélanges eau-alcool-HCl.

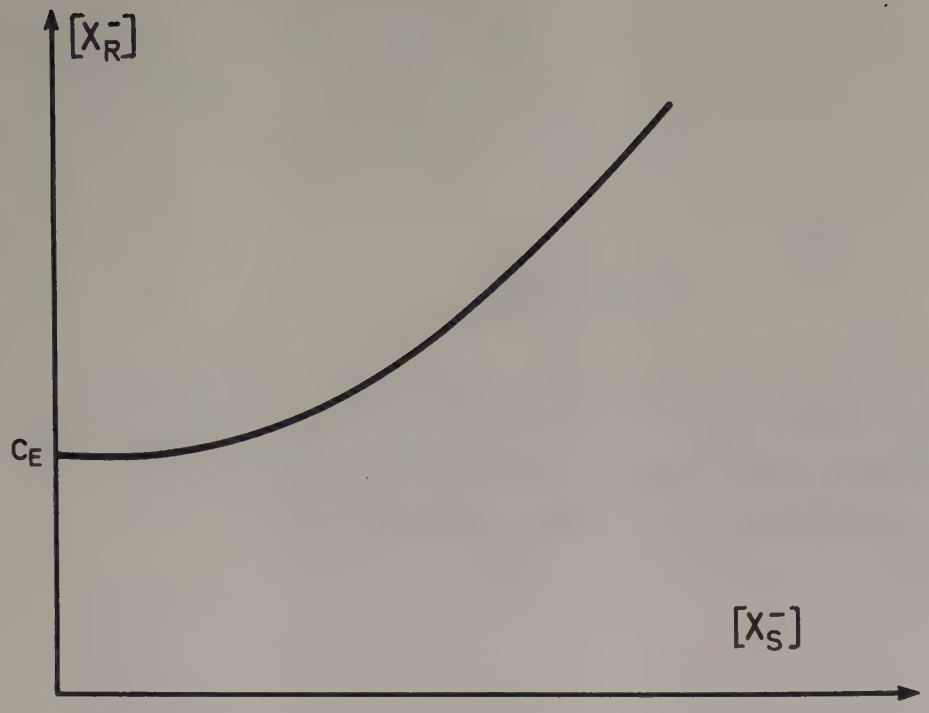


Fig. 1 - Variation de la concentration du complexant dans la résine en fonction de la concentration du complexant en solution

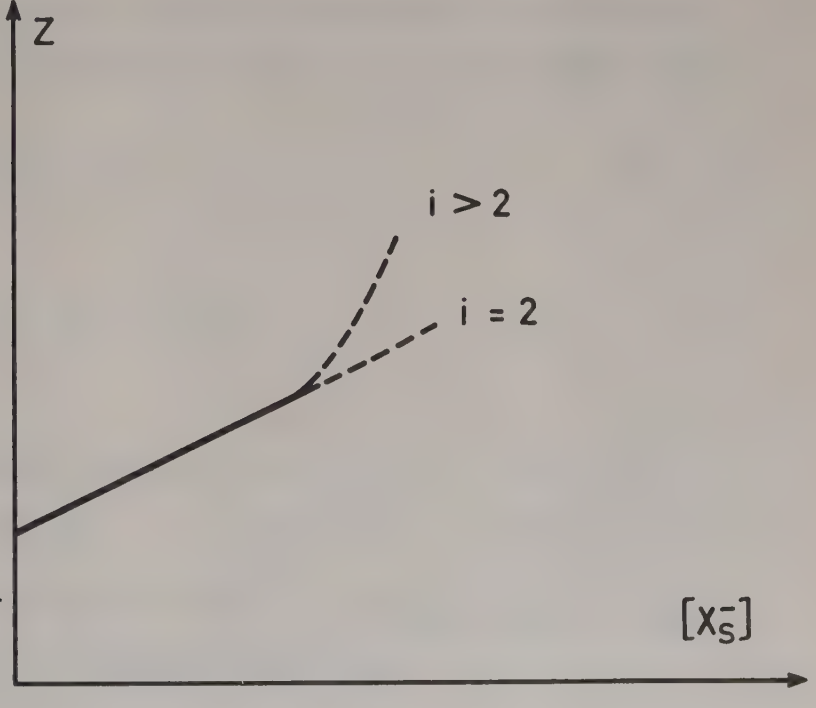


Fig. 2 - Partage d'un élément entre une résine et une solution
$Z = f([X_S^-])$

CHAPITRE II

ETUDE DES COMPLEXES CHLORURE D'URANYLE (VI) ET CHLORURE DE CADMIUM EN SOLUTION AQUEUSE ET DANS DES MELANGES EAU-METHANOL

1 - Détermination des constantes de formation de complexes dans des mélanges eau-solvant

Dans les milieux dissociants les constantes de formation des complexes MX_i à une force ionique supérieure à 0,1 sont données par la relation :

$$\log \beta_i = \log \beta_i^o - Y_i + \delta_i I \qquad (8)$$

ou encore :

$$\log \beta_i + Y_i = \log \beta_i^o + \delta_i I$$

avec

$$Y_i = A\sqrt{I}\left[\frac{4}{1 + a_M B\sqrt{I}} + \frac{i}{1 + a_X B\sqrt{I}} - \frac{(i-2)^2}{1 + a_{MX_i} B\sqrt{I}}\right]$$

Ces relations ont été établies dans le chapitre précédent dans le cas de formation de complexe MX_2 (relations 4 bis et 6).

Les constantes β_i^o et δ_i peuvent être déterminées à partir de valeurs expérimentales de β_i à quelques forces ioniques et de l'étude des variations de la fonction :

$$\log \beta_i + Y_i = f(I)$$

Le calcul de Y_i nécessite la connaissance de a. La valeur des rayons ioniques a été déterminée par Kielland [22] pour un grand nombre d'ions en particulier de cations métalliques et d'anions minéraux. Toutefois peu de valeurs de rayons ioniques de complexes sont connus. Dans ce cas, a est choisi de telle manière que les courbes $\log \beta_i = f(I)$ soient représentatives des résultats expérimentaux. Le calcul de $\log \beta_i$ à des forces ioniques variées est désormais possible dans un solvant donné. Pour appliquer le calcul à un mélange eau-solvant de constante diélectrique ε, il faut connaître les variations de $\log \beta_i^o$ et δ_i avec $1/\varepsilon$.

Une théorie développée par Bjerrum permet de calculer les constantes de dissociation d'une paire d'ions en fonction de ε, si l'on connaît la distance minimum d'approche des ions solvatés constituants la paire d'ions. Une relation plus simple, et qui se trouve vérifiée approximativement dans un grand nombre de cas, fut établie par Gilkerson (10).

$$\log \beta_i^o = \frac{a}{\varepsilon} + b$$

Les paramètres de la droite représentative de $\log \beta_i^o = f(\frac{1}{\varepsilon})$ peuvent être calculés à partir de valeurs de β_i déterminées dans quelques mélanges de solvants. Dans un mélange de constante diélectrique ε, les valeurs de δ_i peuvent être tirées de l'étude des variations de δ_i avec $\frac{1}{\varepsilon}$.

2 - Cas de l'uranium VI

La détermination des constantes de formation du complexe UO_2Cl^+ en solution aqueuse a fait l'objet de nombreuses publications

[11] [12] [13] [14] [15] [16] [17] . Les études ont été faites généralement à une seule force ionique ; les résultats obtenus par les auteurs sont assez disparates et ne permettent pas une détermination précise de cette constante à des forces ioniques élevées. Peu de résultats sont donnés dans les mélanges hydroalcooliques ; aucune étude n'a été faite dans les mélanges eau-méthanol.

Si la plupart des auteurs ne retiennent que la formation du complexe UO_2Cl^+ dans l'eau et dans les mélanges eau-éthanol, d'autres ont supposé la formation de complexes supérieurs UO_2Cl_2 , $UO_2Cl_3^-$ [17] [18] [20] [21] [38]

Nous nous proposons de déterminer la nature des complexes chlorure d'uranyle (VI) et leurs constantes de formation dans des mélanges eau-méthanol à des forces ioniques variables et élevées.

Les constantes de formation des complexes étant très petites, nous avons fixé notre choix sur la méthode spectrophotométrique. La technique expérimentale et l'exploitation des résultats conduisant aux constantes de formation des complexes sont décrits dans l'Annexe 1 .

2.1 - Résultats expérimentaux et discussion

Cette étude a montré que dans l'eau et les mélanges contenant au maximum 70% de méthanol, seul le complexe UO_2Cl^+ est stable. Dans le mélange à 90% de méthanol, le complexe UO_2Cl_2 de stabilité très faible semble se former.

La relation de Debye et Hückel appliquée au complexe UO_2Cl^+ conduit à l'expression :

$$\log \beta_1 = \log \beta_1^{\circ} - Y_1 + \delta_1 I$$

avec :

$$Y_1 = A\sqrt{I}\left[\frac{4}{1+a_{UO_2^{2+}}B\sqrt{I}} + \frac{1}{1+a_{Cl^-}B\sqrt{I}} - \frac{1}{1+a_{UO_2Cl^+}B\sqrt{I}}\right]$$

Les valeurs de A et B en fonction du pourcentage de méthanol sont indiquées dans le tableau 1 . Les rayons des ions solvatés Cl^- et UO_2^{2+} ont été estimés dans l'eau par Kielland [22] , Morgans et Monk [19] respectivement à 3 Å et 4,5 Å . Nous prendrons ici 4 Å pour UO_2^{2+} et nous supposerons comme l'ont fait Morgans et Monk que le rayon ionique de UO_2Cl^+ est égal à celui d'UO_2^{2+}. En reportant ces valeurs dans la relation (9) on obtient :

$$Y_1 = A\sqrt{I}\left[\frac{3}{1 + 4\,B\sqrt{I}} + \frac{1}{1 + 3\,B\sqrt{I}}\right]$$

Les expressions Y_1 et $\log \beta_1 + Y_1$ calculées aux différentes forces ioniques et pour les mélanges étudiés sont données dans le tableau 2 . Les courbes représentatives des fonctions $\log \beta_1 + Y_1 = f(1)$ sont des droites d'ordonnées à l'origine $\log \beta_i^o$ et de pente δ_1 (figure 3). Les valeurs $\log \beta_1^o$ et δ_1 obtenues par la méthode des moindres carrés sont données dans le tableau 3 en fonction du pourcentage d'alcool et de l'inverse de la constante diélectrique.

TABLEAU 1

Variation de $1/\varepsilon$, A, B, en fonction du pourcentage en volume d'alcool.

Nature de l'alcool	% alcool volume	ε	$1/\varepsilon$	A	B
CH_3OH	0	80	0,0125	0,509	0,328
	10	76,7	0,0130	0,546	0,336
	20	72,8	0,0137	0,591	0,345
	30	68,6	0,0146	0,646	0,355
	40	64,3	0,0155	0,711	0,367
	50	59,9	0,0167	0,790	0,380
	60	55,3	0,0180	0,890	0,395
	70	50,3	0,0199	1,029	0,415
	80	44,8	0,0223	1,224	0,440
	90	39,2	0,0259	1,495	0,470
C_2H_5OH	10	75,7	0,0132	0,557	0,338
	20	70,9	0,0141	0,615	0,349
	30	65,8	0,0152	0,687	0,362
	40	60,5	0,0165	0,779	0,378
	50	55,0	0,0182	0,900	0,396
	60	49,3	0,0203	1,060	0,419
	70	44,4	0,0225	1,239	0,441

TABLEAU 2

Variation de l'expression $\log \beta_1 + Y_1$ du chlorure d'uranyle avec la force ionique dans des mélanges eau-méthanol

°/₀ CH_3OH	I	$\log \beta_1$	Y_1	$\log \beta_1 + Y_1$
0	2,49	- 0,36	1,10	0,74
	3,59	- 0,20	1,16	0,96
	4,26	- 0,05	1,20	1,15
30	1,37	- 0,25	1,19	0,94
	2,36	- 0,04	1,27	1,31
	2,90	0,05	1,36	1,41
	3,43	0,11	1,39	1,50
50	1,39	0	1,40	1,10
	2,36	0,15	1,53	1,68
	3,28	0,36	1,61	1,98
70	1,21	0,38	1,68	2,06
	1,95	0,46	1,82	2,28
	2,8	0,65	1,93	2,53
90	0,67	0,90	2,00	2,90
	1,17	0,94	2,22	3,16
	1,52	1,07	2,34	3,41

TABLEAU 3

Variation de $\log \beta_1^o$ et δ_1 du complexe chlorure d'uranyle UO_2Cl^+ avec le pourcentage de méthanol

°/₀ CH_3OH	$1/\varepsilon \ 10^3$	$\log \beta_1^o$	δ_1
0	12,5	0,17	0,23
30	14,6	0,62	0,27
50	16,7	1,00	0,29
70	19,9	1,65	0,33
90	25,5	2,55	0,54

Les courbes représentant les variations de $\log \beta_1^o$ avec $1/\varepsilon$ (figure 4) sont des droites, ce qui vérifie la relation de Gilkerson.

Les variations de δ_1 avec $1/\varepsilon$ sont linéaires pour des valeurs de $1/\varepsilon$ comprises entre 0,0125 et 0,020 (figure 5).

Les constantes $\log \beta_1^o$ et δ_1 peuvent être calculées à l'aide des relations suivantes :

$$\log \beta_1^o = 188 \ 1/\varepsilon - 2,14$$
$$\delta_1 = 15,5 \ 1/\varepsilon + 0,04 \text{ pour } 0,0125 < \varepsilon < 0,020 \qquad (10)$$

Dans des milieux moins dissociants les variation de δ_1 avec $1/\varepsilon$ ne sont pas linéaires et la valeur de δ_1 devra être lue sur la courbe 5.

A partir de ces résultats le calcul des constantes δ_1 dans tout mélange eau-méthanol de concentration maximale égal à 90 °/₀ est possible.

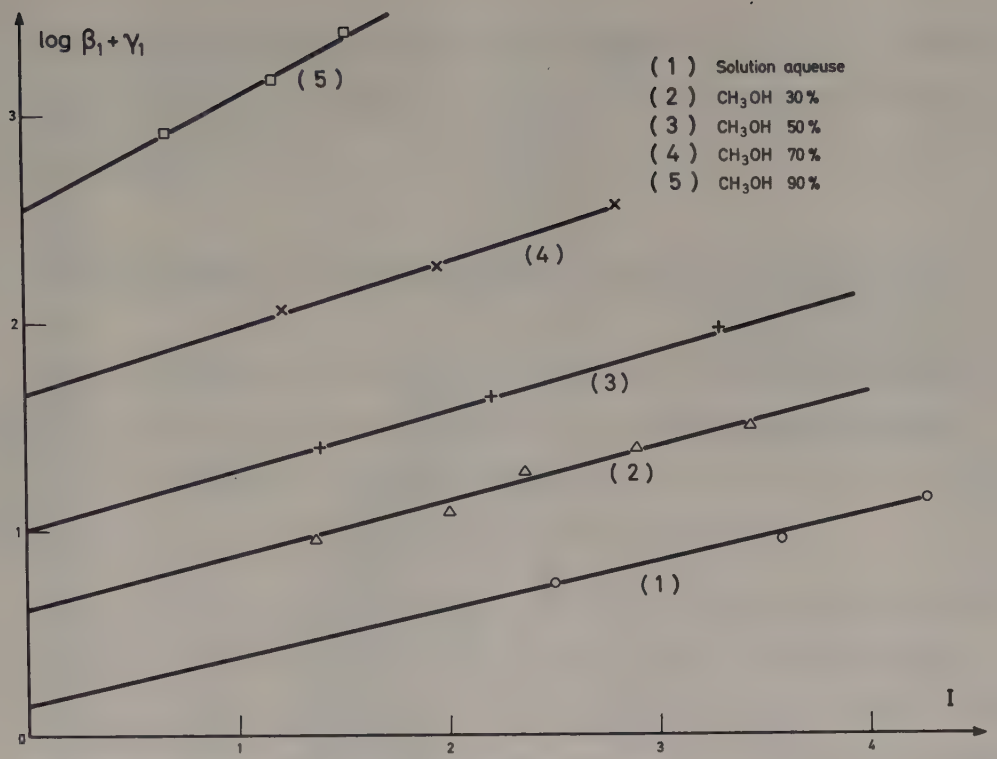


Fig. 3 - Variation de la fonction log $\beta_1 + \gamma_1$ avec la force ionique en solution aqueuse et dans des mélanges eau-méthanol
Cas de l'uranium (VI)

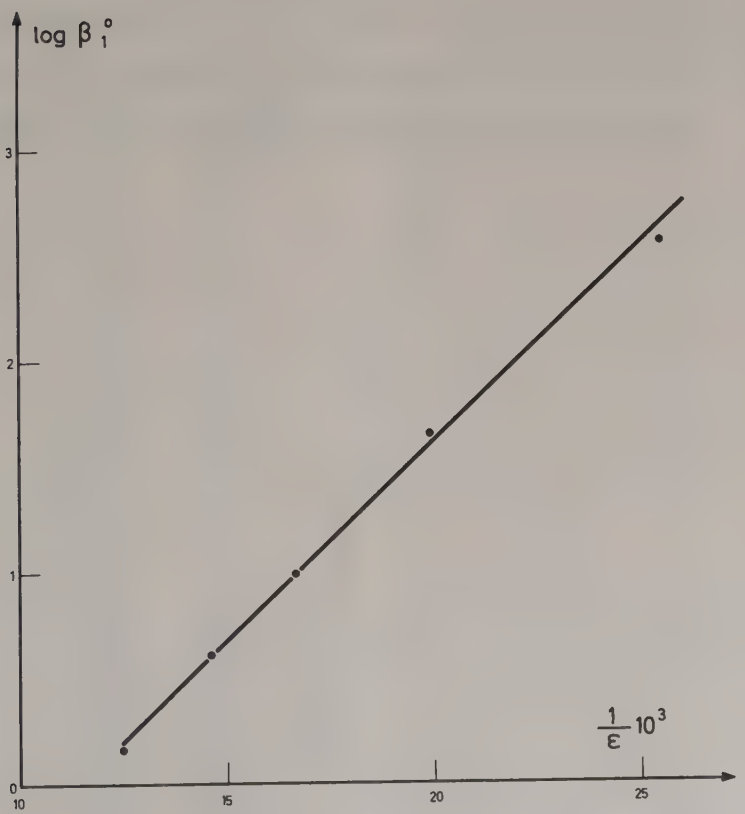


Fig. 4 - Variation du logarithme de la constante β_1° du complexe $UO_2 Cl^+$ avec l'inverse de la constante diélectrique des mélanges eau-méthanol

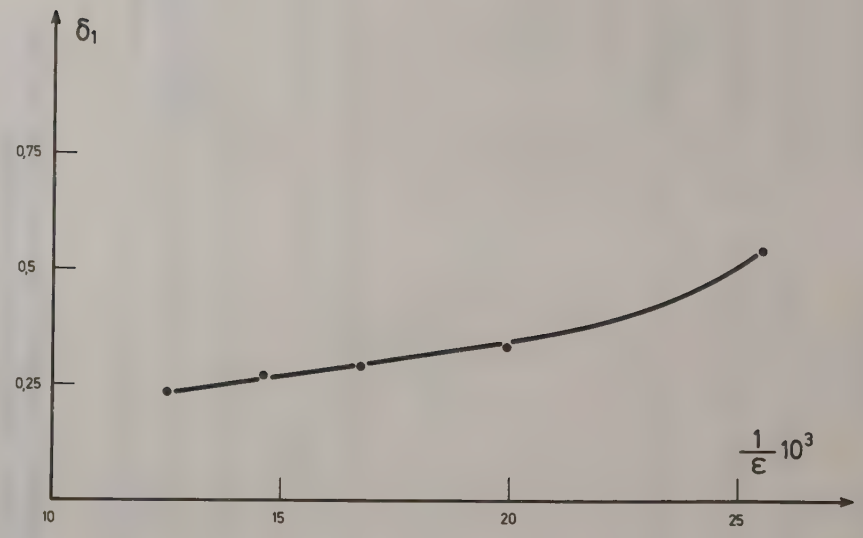


Fig. 5 - Variation de la constante δ_1 avec l'inverse de la constante diélectrique dans le cas du complexe $UO_2\ Cl^+$

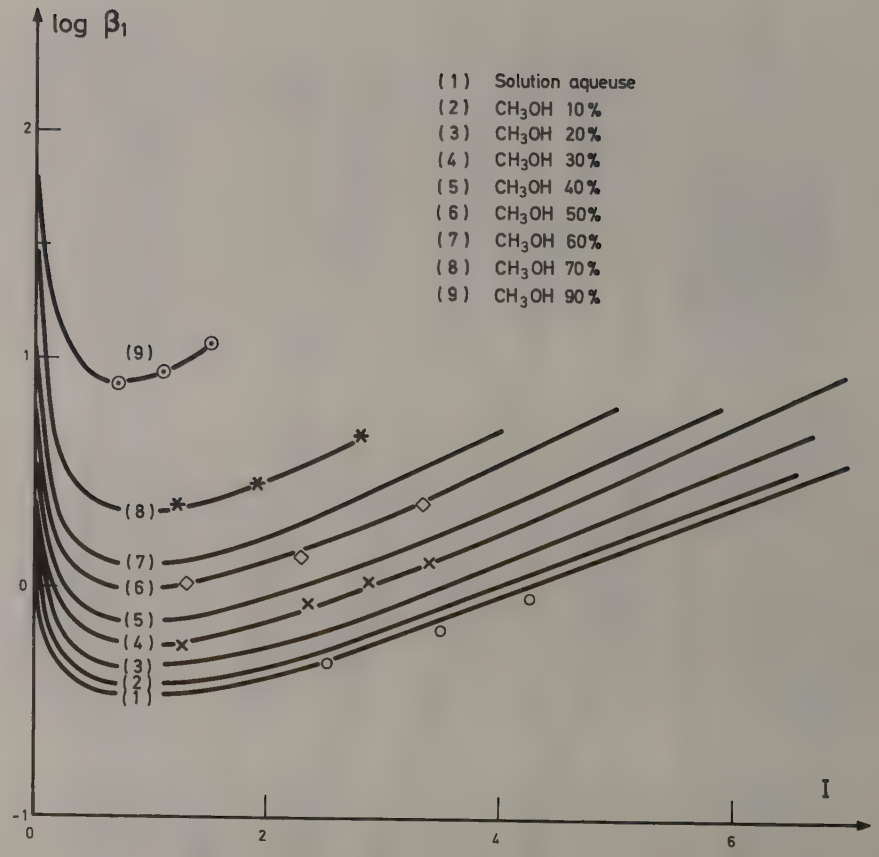


Fig. 6 - Variation de log β_1 du complexe chlorure d'uranyle UO_2Cl^+ avec la force ionique en solution aqueuse et dans les mélanges eau-méthanol
(Courbes calculées)

Nous avons aussi déterminé les variations de log β_1 avec la force ionique dans des mélanges à 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 90 °/₀ de méthanol (figure 6).

2.2 - Comparaison des résultats avec ceux de la littérature

Nous ne considérerons que les valeurs des constantes en solution aqueuse. Dans le tableau 4, nous donnons les valeurs de log β_1 à différentes forces ioniques en mentionnant, outre la référence, la méthode employée et la nature de l'électrolyte indifférent.

La plupart des déterminations ont été faites en présence de perchlorate de sodium alors que nous avons utilisé le perchlorate de lithium. Si un assez bon accord est constaté avec la plupart des auteurs pour les valeurs de log β_1^o et pour celles de log β_1 à de faibles forces ioniques, des différences notables sont trouvées aux forces ioniques élevées. Les différences observées peuvent être dues à la nature du cation associé à l'ion perchlorate. Kraus et Nelson ont trouvé en effet des valeurs de log β_1 plus petites en présence de perchlorate de lanthane et de magnésium qu'en présence de perchlorate de sodium.

TABLEAU 4

Valeur de log β_1 du complexe UO_2Cl^+ en solution aqueuse

Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature

Méthode	Référence	I	Milieu	log β_1
Spectro	[12]	0	extrapolée	0,21
Spectro	[11]			0,22
Spectro-polaro-potent.	[14]			0,38
Spectro	nos résultats			0,21
Spectro	[12]	0,23	$NaClO_4$	- 0,33
	nos résultats		$LiClO_4$	- 0,36
Echange cation	[16]	1	$NaClO_4$	0,3
Spectro	[12]		$NaClO_4$	- 0,40
Spectro	[13]		$NaClO_4$	- 0,1
Potentio	[13]		$NaClO_4$	- 0,3
Spectro	nos résultats		$LiClO_4$	- 0,48
Spectro	[17]	1,24	$NaClO_4$	1,64
Spectro	[12]	1,8	$NaClO_4$	- 0,35
	nos résultats		$LiClO_4$	- 0,41
Spectro	[15]	2	$NaClO_4$	- 0,06
	nos résultats		$LiClO_4$	- 0,38
Spectro	[12]	2,6	$NaClO_4$	- 0,41
	nos résultats		$LiClO_4$	- 0,28
Spectro	[12]	3,2	$NaClO_4$	- 0,37
	nos résultats		$LiClO_4$	- 0,18
Spectro	[12]	4,5	$NaClO_4$	- 0,3
	[12]		$La(ClO_4)_3$	- 0,8
	nos résultats		$LiClO_4$	0,06
Spectro	[12]	4,7	$Mg(ClO_4)_2$	- 0,59
Spectro	[12]	7,1	$La(ClO_4)_3$	- 1,16

3 - Cas du cadmium II

Les complexes chlorure de cadmium généralement mis en évidence dans l'eau et dans les mélanges de solvants ont pour formule $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$.

Cependant, l'existence des complexes mixtes avec les cations métalliques a été supposée par Mironov, Kul'ba et Nazarov [23] dans l'eau à des forces ioniques élevées, en particulier en présence de sels de rubidium et de césium.

Les constantes de complexes chlorure ont été déterminées par potentiométrie ou polarographie, quelquefois par conductimétrie ou échange d'ions ... Nous ne nous intéressons ici qu'aux études effectuées en milieu perchlorate.

Les résultats publiés par la plupart des auteurs sont relatifs à une ou deux forces ioniques différentes [24] [25] [26] [27] [28] ; seuls Vanderzée et Dawson [29] ont donné des valeurs de constantes à des forces ioniques variables et élevées (0, 5 à 3). Ils ont également établi des relations permettant le calcul des constantes à une force ionique donnée.

En présence de solvants, les études sont peu nombreuses. La plus importante a été faite par Tur'yan [30] dans différents mélanges eau-méthanol et eau-éthanol à des forces ioniques 0, 01 et 2 en présence de nitrate de lithium. Les ions nitrate donnent des complexes avec l'ion Cd^{2+} et les valeurs des constantes publiées ne peuvent être comparées à celles obtenues en milieu perchlorate.

Marple [31] a déterminé les constantes des complexes chlorure dans des mélanges eau-éthanol en présence de perchlorate de lithium 2 M. Tur'yan [32], Goldenberg et Dawson [21] ont donné des constantes à force ionique nulle dans l'éthanol et le méthanol anhydres ; Khotsyanoskii et Kudra [33] [34] ont fait de même dans des mélanges eau-éthanol et eau-méthanol.

Nous voyons donc que si les études effectuées en solution aqueuse permettent le calcul des constantes à une force ionique donnée, il n'en est pas de même pour les mélanges eau-alcool et plus particulièrement eau-méthanol.

Nous nous proposons ici d'étendre l'étude faite par Vanderzée et Dawson en solution aqueuse à des mélanges eau-méthanol et eau-éthanol.

Nous avions le choix pour cette étude entre les méthodes polarographique et potentiométrique. La difficulté d'évaluation des potentiels de jonction dans des mélanges de solvants nous a fait rejeter la méthode potentiométrique.

3.1 - Résultats expérimentaux et discussion

Le principe de la méthode polarographique utilisée, la technique expérimentale et l'exploitation des résultats obtenus sont décrits dans l'Annexe II. Les valeurs des constantes β_i sont rappelées dans le tableau 5.

La relation de Debye et Hückel appliquée aux complexes successifs du cation Cd^{2+} donne :

$$\log \beta_i = \log \beta_i^o - Y_i + \delta_i I$$

avec

$$Y_i = A \sqrt{I} \left[\frac{4}{A_M B \sqrt{I}} + \frac{i}{1 + a_X B \sqrt{I}} - \frac{(i-2)^2}{1 + a_{MX_i} B \sqrt{I}} \right]$$

Les rayons des ions solvatés Cd^{2+}, $CdCl^+$, Cl^-, en solution aqueuse ont été déterminés par Kielland [22]. Ils sont respectivement égaux à 5 Å , 4 Å et 3 Å . Nous les supposerons égaux à ces valeurs

dans les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol. Les rayons ioniques $a_{CdCl_3^-}$, $a_{CdCl_4^{2-}}$ ne sont pas connus. Nous les supposerons égaux à a_{CdCl^+} soit 4 Å.

Le tableau 5 contient les valeurs des constantes $\log \beta_i$, des expressions Y_i et $\log\beta_i + Y_i$ aux différentes forces ioniques dans les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol.

Les courbes représentatives des fonctions :

$$\log \beta_i + Y_i = f(I) \text{ sont des droites,}$$

figures 7, 7bis, 8, 8 bis, dont la pente et l'ordonnée à l'origine déterminées par la méthode des moindres carrés ont permis le calcul de δ_i et $\log \beta_i^o$.

Les résultats sont reportés dans le tableau 6.

Afin de prévoir les constantes β_i dans d'autres milieux nous avons étudié les variations de $\log \beta_i^o$ et δ_i avec $1/\varepsilon$. La figure 9 nous montre des variations sensiblement linéaires entre $\log \beta_i^o$ et $\frac{1}{\varepsilon}$.

Les courbes obtenues sont identiques pour les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol.

Les écarts maxima entre les points expérimentaux et les courbes sont égaux à 0,1 unité pour les constantes $\log \beta_i^o$, $\log \beta_3^o$, $\log \beta_4^o$ et 0,2 unité pour la constante $\log \beta_2^o$ ce qui est l'ordre de grandeur de la précision estimée.

Dans un mélange de constante diélectrique ε, les valeurs de δ_i sont généralement plus faibles dans les milieux eau-éthanol que dans les milieux eau-méthanol.

Les constantes δ_i varient linéairement avec $1/\varepsilon$ dans les mélanges eau-méthanol (figure 10).

Dans les mélanges eau-éthanol on peut faire les remarques suivantes :

- La constante δ_1 est indépendante de la constante diélectrique .
- La constante δ_3 n'est que peu influencée par la constante diélectrique .
- Les constantes δ_2 et δ_4 varient linéairement avec $1/\varepsilon$. Les pentes des droites sont inférieures à celles obtenues dans les mélanges eau-méthanol (figure 10).

Les constantes β_i peuvent être calculées à toute force ionique dans des mélanges eau-méthanol et eau-éthanol à l'aide des relations suivantes :

$$\begin{cases} \log \beta_1^o = \dfrac{148}{\varepsilon} + 0,21 \\ \log \beta_2^o = \dfrac{228}{\varepsilon} - 0,08 \\ \log \beta_3^o = \dfrac{403}{\varepsilon} - 2,85 \\ \log \beta_4^o = \dfrac{523}{\varepsilon} - 4,43 \end{cases} \qquad (12)$$

Mélanges eau-méthanol

$$\begin{cases} \delta_1 = \dfrac{31}{\varepsilon} - 0,24 \\ \delta_2 = \dfrac{55}{\varepsilon} + 0,34 \\ \delta_3 = \dfrac{70}{\varepsilon} - 0,31 \\ \delta_4 = \dfrac{85}{\varepsilon} - 0,35 \end{cases} \qquad (13)$$

Mélanges eau-éthanol
$$\begin{cases} \delta_1 = 0,27 \\ \delta_2 = \frac{33}{\varepsilon} + 0,02 \\ \delta_3 \text{ (voir figure 10)} \\ \delta_4 = \frac{60}{\varepsilon} - 0,05). \end{cases} \qquad (13 \text{ bis})$$

Sur les figures 11,12,13,14,15,16,17,18, nous avons représenté les courbes $\log \beta_i = f(I)$ en solution aqueuse et pour des mélanges à 20, 30, 40, 50 et 60 de méthanol et d'éthanol et 70% de méthanol.

Sur ces diagrammes nous avons reporté les points correspondants à nos valeurs expérimentales pour les mélanges eau-alcool étudiés, ainsi que les résultats obtenus par Vanderzée et Dawson en solution aqueuse.

Les écarts entre les valeurs expérimentales et celles calculées ne sont pas supérieurs à 0,2 unité. Nous nous sommes limités pour le calcul de ces constantes à des pourcentages de concentration maximale égale à 70% de méthanol et 60% d'éthanol. Les résultats peu nombreux donnés dans la littérature aux forces ioniques élevées ne nous permettent pas d'affirmer la validité de nos relations dans des milieux plus concentrés en alcool.

TABLEAU 5

Valeurs de $\log \beta_i$, Y_i, $\log \beta_i + Y_i$ des complexes chlorure du cadmium pour différents mélanges eau-méthanol

°/o Alcool		I = 0,1	I = 0,5	I = 1	I = 2	I = 2,92	I = 3	I = 3,52
30 % CH_3OH	$\log \beta_1$	1,96	1,7	1,7	1,7		2,04	
	Y_1	0,54	0,84	0,98	1,10		1,16	
	$\log \beta_1 + Y_1$	2,50	2,54	2,65	2,80		3,20	
	$\log \beta_2$	2,65	2,34	2,3	2,58		2,88	
	Y_2	0,83	1,33	1,56	1,77		1,89	
	$\log \beta_2 + Y_2$	3,48	3,67	3,85	4,35		4,77	
	$\log \beta_3$		2,06	2,15	2,60		3,18	
	Y_3		1,36	1,60	1,83		1,96	
	$\log \beta_3 + Y_3$		3,42	3,75	4,43		5,14	
	$\log \beta_4$			2	2,60		3,36	
	Y_4			1,92	2,20		2,35	
	$\log \beta_4 + Y_4$			3,92	4,80		5,71	
50 % CH_3OH	$\log \beta_1$	2,18	1,90	1,90	2,00		2,20	2,30
	Y_1	0,64	0,99	1,15	1,28		1,36	1,39
	$\log \beta_1 + Y_1$	2,82	2,89	3,05	3,28		3,56	3,69
	$\log \beta_2$	2,95	2,60	2,62	2,95		3,39	3,65
	Y_2	0,99	1,57	1,83	2,07		2,20	2,24
	$\log \beta_2 + Y_2$	3,94	4,17	4,45	5,02		5,59	5,89
	$\log \beta_3$	3,11	2,87	3,04	3,68		4,43	4,87
	Y_3	1,01	1,61	1,88	2,14		2,28	2,33
	$\log \beta_3 + Y_3$	4,12	4,48	4,92	5,82		6,71	7,20
	$\log \beta_4$	3,3	3,08	3,23	4,02		4,90	5,32
	Y_4	1,19	1,92	2,25	2,57		2,74	2,80
	$\log \beta_4 + Y_4$	4,49	5,00	5,48	6,59		7,74	8,12

TABLEAU 5 (suite)

% CH_3OH		$\bar{\Gamma}$ = 0,1	$\bar{\Gamma}$ = 0,5	$\bar{\Gamma}$ = 1	$\bar{\Gamma}$ = 2	$\bar{\Gamma}$ = 2,92
70% CH_3OH	$\log \beta_1$	2,4	2,15		2,34	2,62
	Y_1	0,81	1,23		1,57	1,65
	$\log \beta_1 + Y_1$	3,21	3,38		3,91	4,27
	$\log \beta_2$	3,48	3,08		3,60	4,19
	Y_2	1,25	1,95		2,53	2,67
	$\log \beta_2 + Y_2$	4,73	5,03		6,13	6,86
	$\log \beta_3$	3,99	3,70		4,71	5,54
	Y_3	1,27	2,00		2,63	2,78
	$\log \beta_3 + Y_3$	5,26	5,70		7,34	8,32
	$\log \beta_4$	4,46	4,15		5,4	6,42
	Y_4	1,51	2,39		3,15	3,34
	$\log \beta_4 + Y_4$	5,97	6,54		8,59	9,76

TABLEAU 5 BIS

% Alcool		I=0,2	I = 0,5	I =0,8	I = 1	I =1,5	I = 2	I =2,5	I = 3	I = 3,5
20 % éthanol	$\log\beta_1$	1,68	1,60		1,60			1,74		2,14
	Y_1	0,63	0,80		0,93			1,09		1,14
	$\log\beta_1+Y_1$	2,31	2,40		2,45			2,83		3,28
	$\log\beta_2$	2,13	2,00		2,00			2,40		2,84
	Y_2	0,98	1,26		1,48			1,75		1,84
	$\log\beta_2+Y_2$	3,11	3,26		3,48			4,15		4,78
	$\log\beta_3$		1,95		2,11			2,90		3,85
	Y_3		1,30		1,53			1,81		1,91
	$\log\beta_3+Y_3$		3,25		3,64			4,71		5,76
	$\log\beta_4$							2,95		3,68
	Y_4							2,10		2,29
	$\log\beta_4+Y_4$							4,05		5,97
40 % éthanol	$\log\beta_1$		1,75	1,78		1,78	1,78	1,90	2,18	
	Y_1		0,97	1,07		1,20	1,26	1,30	1,33	
	$\log\beta_1+Y_1$		2,72	2,85		2,98	3,04	3,2	3,51	
	$\log\beta_2$		2,18	2,43		2,15	2,48	2,78	3,08	
	Y_2		1,54	1,71		1,93	2,02	2,1	2,15	
	$\log\beta_2+Y_2$		3,72	4,14		4,08	4,50	4,88	5,23	
	$\log\beta_3$		2,60	2,71		2,78	3,08	3,67	4,00	
	Y_3		1,58	1,76		1,99	2,09	2,17	2,23	
	$\log\beta_3+Y_3$		4,18	4,47		4,77	5,17	5,84	6,23	
	$\log\beta_4$		3,00	3,03		3,28	3,71	4,18	5,23	
	Y_4		1,88	2,10		2,39	2,52	2,61	2,68	
	$\log\beta_4+Y_4$		4,88	5,13		5,67	6,23	6,79	7,91	

TABLEAU 5 BIS (suite)

% Alcool		I=0,2	I=0,5	I=0,8	I=1	I=1,5	I=2	I=2,5	I=3	I=3,5
60 % éthanol	$\log\beta_1$	2,2	2,08			2,06	2,08	2,18		
	Y_1	1,01	1,25			1,53	1,60	1,65		
	$\log\beta_1+Y_1$	3,21	3,33			3,59	3,68	3,83		
	$\log\beta_2$	2,93	2,78			2,84	3,18	3,48		
	Y_2	1,58	1,98			2,46	2,57	2,66		
	$\log\beta_2+Y_2$	4,51	4,76			5,32	5,75	6,14		
	$\log\beta_3$	4	3,70			4,00	4,30	4,90		
	Y_3	1,61	2,04			2,54	2,66	2,76		
	$\log\beta_3+Y_3$	5,61	5,74			6,54	6,96	7,66		
	$\log\beta_4$	4,48	4,40			4,94	5,25	5,90		
	Y_4	1,92	2,43			3,05	3,20	3,32		
	$\log\beta_4+Y_4$	6,40	6,83			7,99	8,45	9,22		

TABLEAU 6

Variation de $\log \beta^{\circ}_{i}$ et de δ_{i} des complexes chlorure du cadmium avec le pourcentage de méthanol et d'éthanol.

% Alcool	$1/\varepsilon_3$ 10^3	$\log\beta^{\circ}_1$	$\log\beta^{\circ}_2$	$\log\beta^{\circ}_3$	$\log\beta^{\circ}_4$	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4
30 % CH_3OH	14,6	2,45	3,42	3,05	3,03	0,21	0,46	0,70	0,88
50 % CH_3OH	16,7	2,78	3,88	4,03	4,43	0,257	0,57	0,90	1,06
70 % CH_3OH	19,9	3,18	4,65	5,16	5,87	0,37	0,75	1,08	1,33
20 % C_2H_5OH	14,1	2,22	3	2,80		0,28	0,49	0,82	
40 % C_2H_5OH	16,5	2,57	3,47	3,71	4,36	0,28	0,55	0,81	0,95
60 % C_2H_5OH	20,3	3,18	4,37	5,33	6,19	0,26	0,69	0,87	1,18

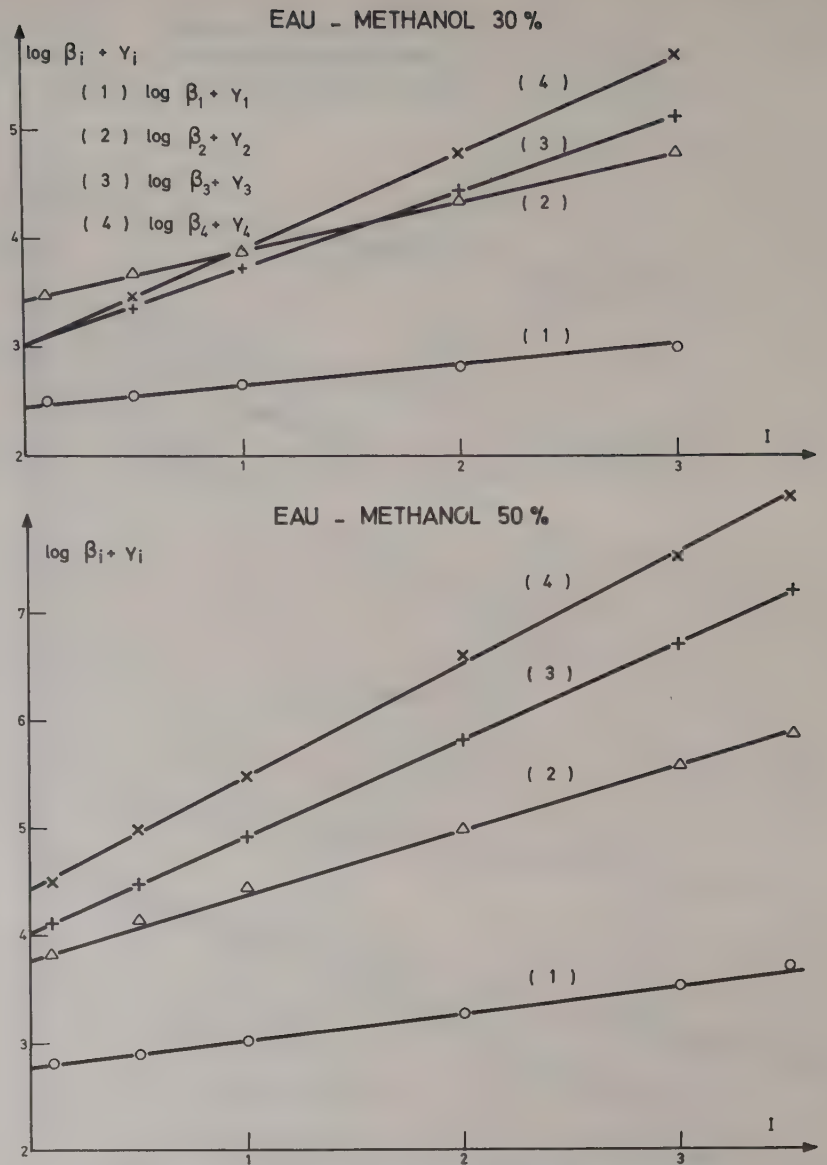


Fig. 7 - Variation de la fonction log $\beta_i + Y_i$ avec la force ionique - Cas du chlorure de cadmium dans des mélanges : eau - méthanol à 30 % et 50 %

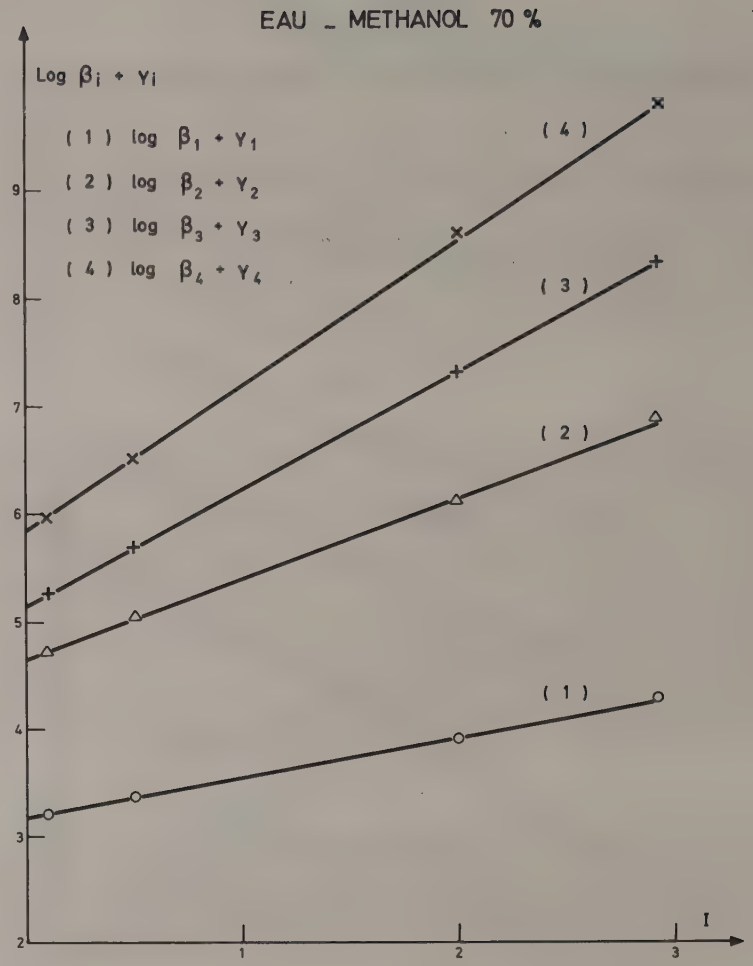


Fig. 7 bis - Variation de la fonction log $\beta_i + Y_i$ avec la force ionique cas du chlorure de cadmium dans un mélange eau - méthanol à 70 %

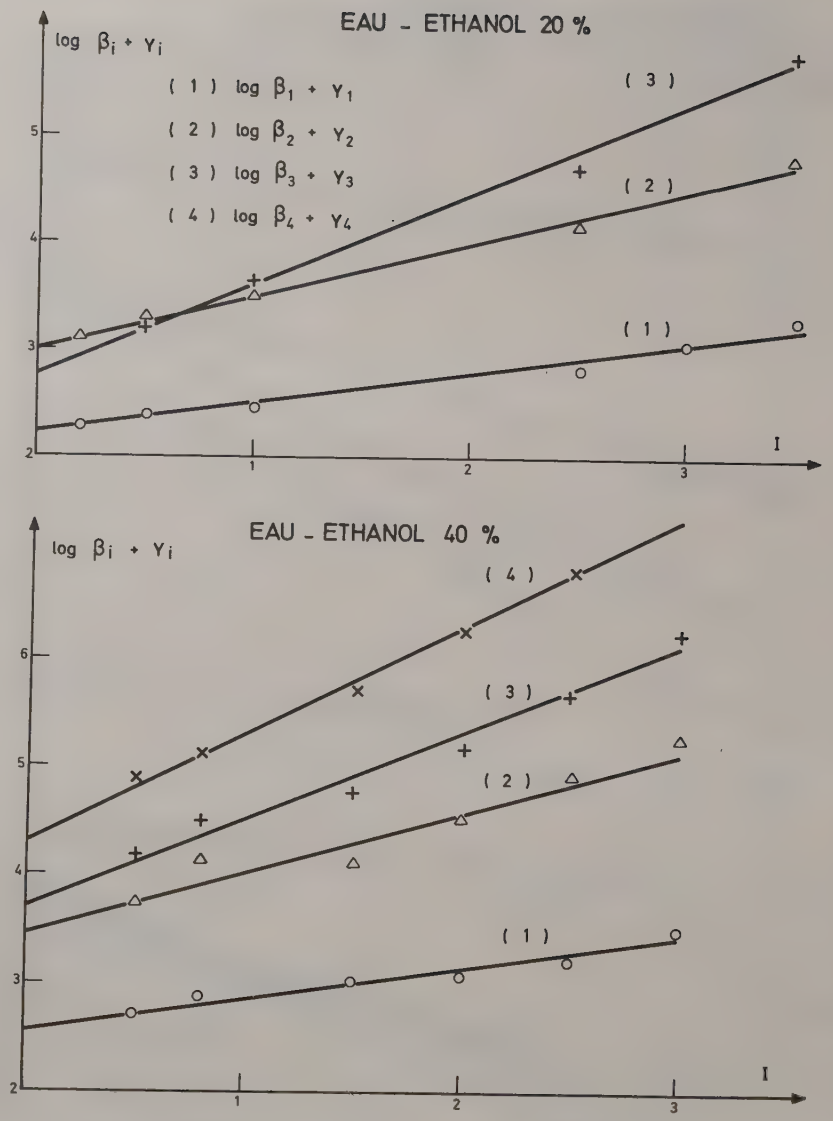


Fig. 8 - Variation de la fonction log $\beta_i + Y_i$ avec la force ionique cas du chlorure de cadmium dans des mélanges eau - éthanol à 20 % et 40 %

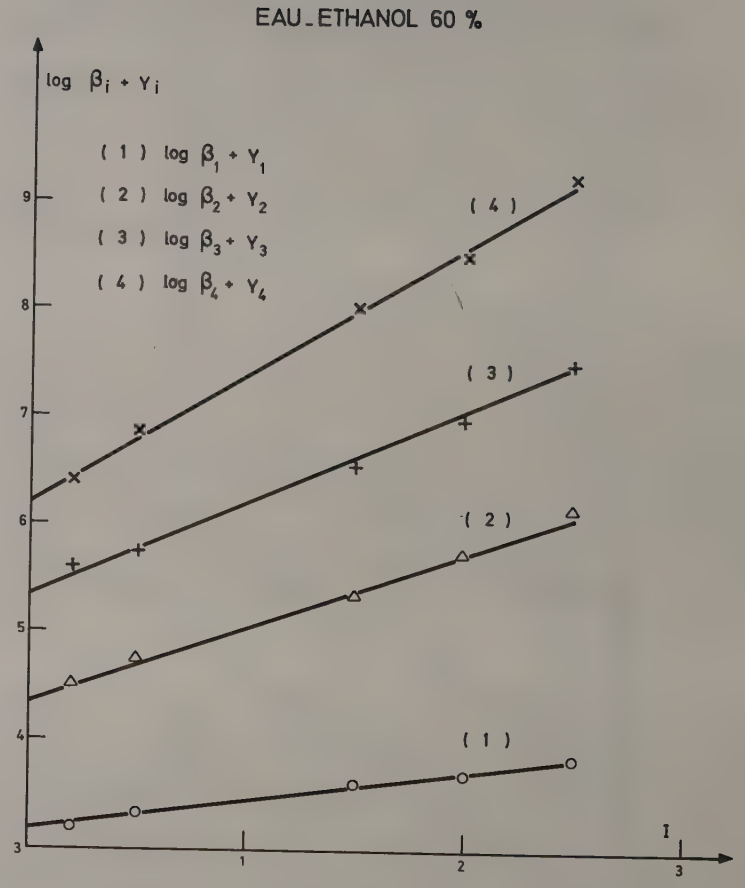


Fig. 8 bis - Variation de la fonction log $\beta_i + Y_i$ avec la force ionique - cas du chlorure de cadmium dans un mélange : eau - éthanol à 60 %

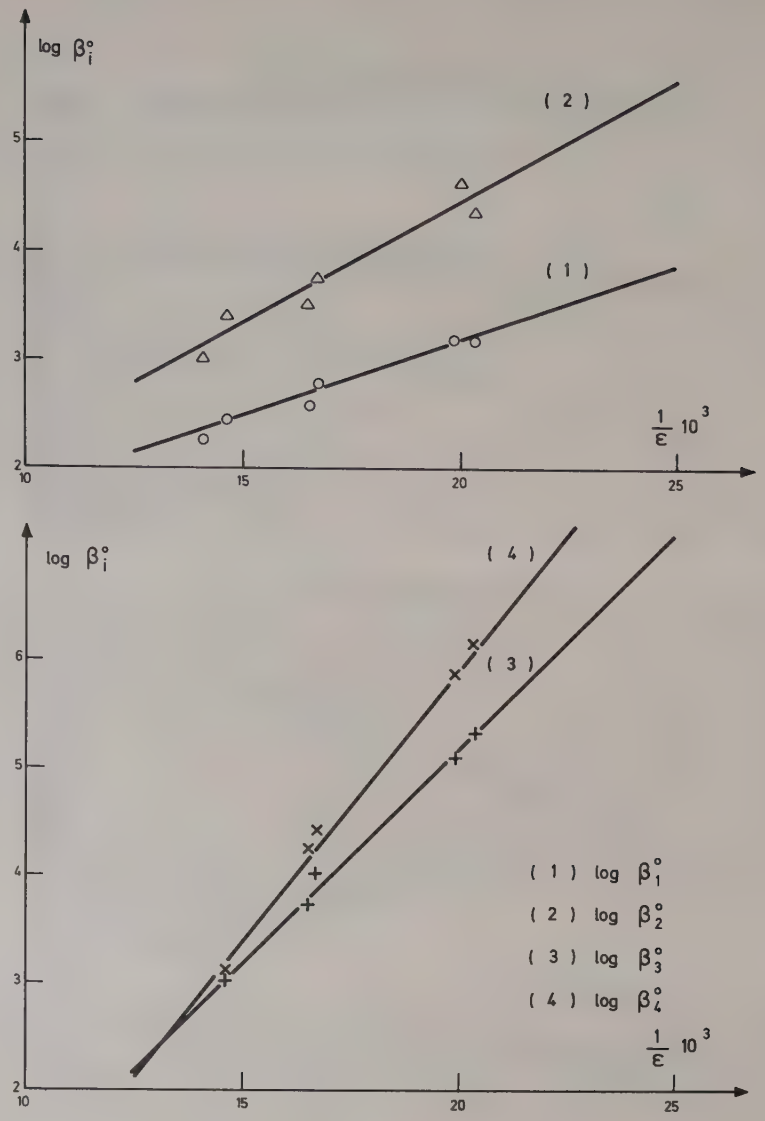


Fig. 9 _ Variation des constantes log β_i° du chlorure de cadmium avec l'inverse de la constante diélectrique de mélanges : eau _ méthanol et eau éthanol

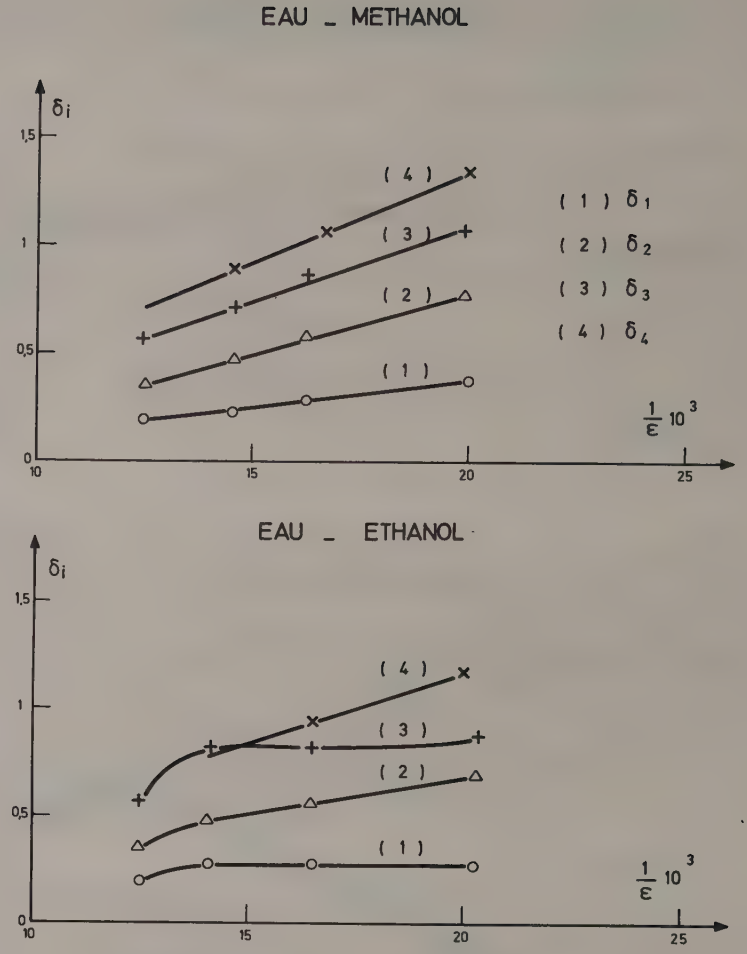


Fig. 10 _ Variation des constantes δ_i avec l'inverse de la constante diélectrique de mélanges : eau _ méthanol et eau _ éthanol Cas des complexes chlorure de cadmium

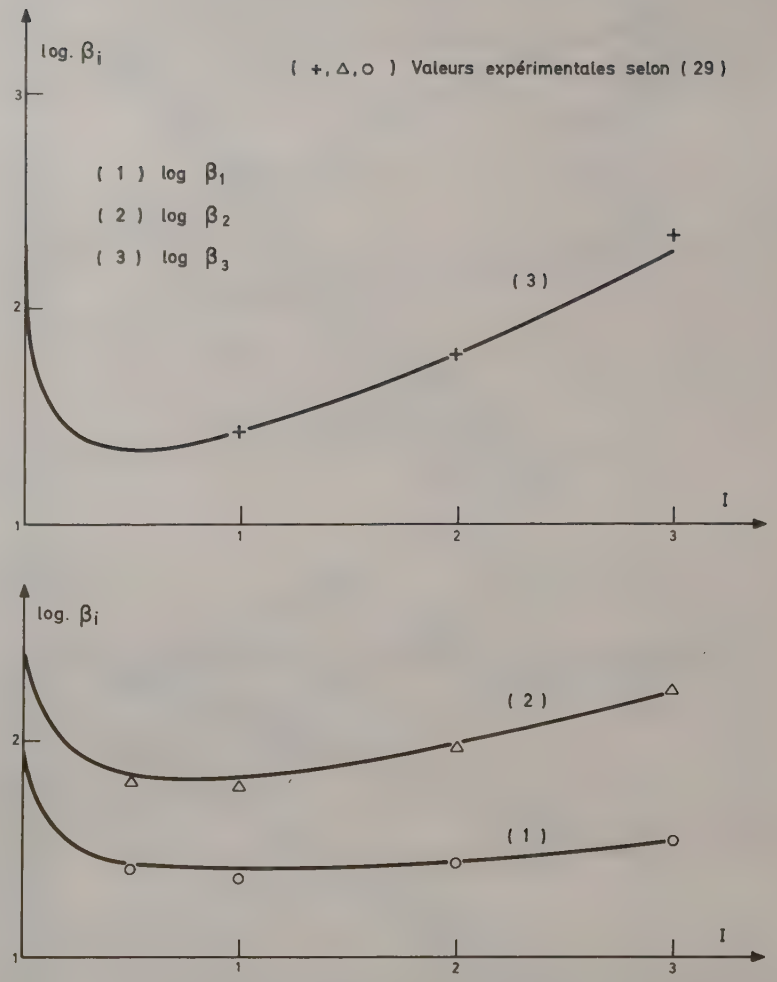


Fig. 11 _ Courbes calculées log. $\beta_i = f(I)$ du chlorure de cadmium en solution aqueuse

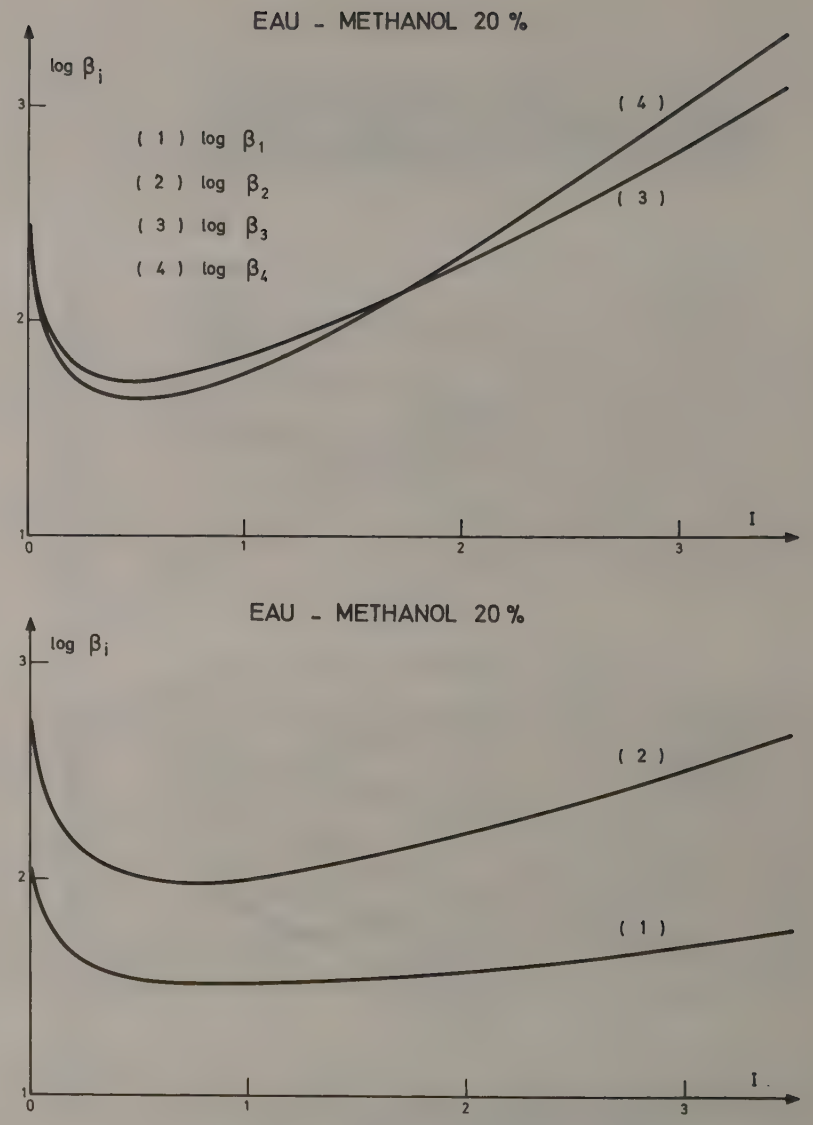
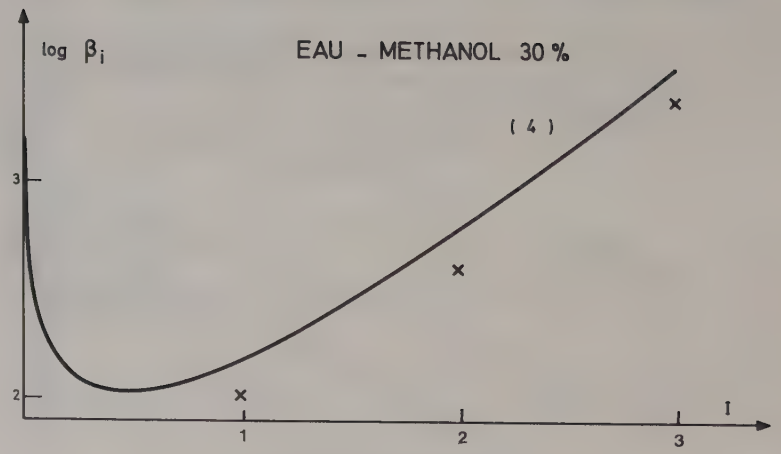


Fig. 12 _ Courbes log $\beta_i = f(I)$ du chlorure de cadmium dans un mélange : eau - méthanol à 20 %



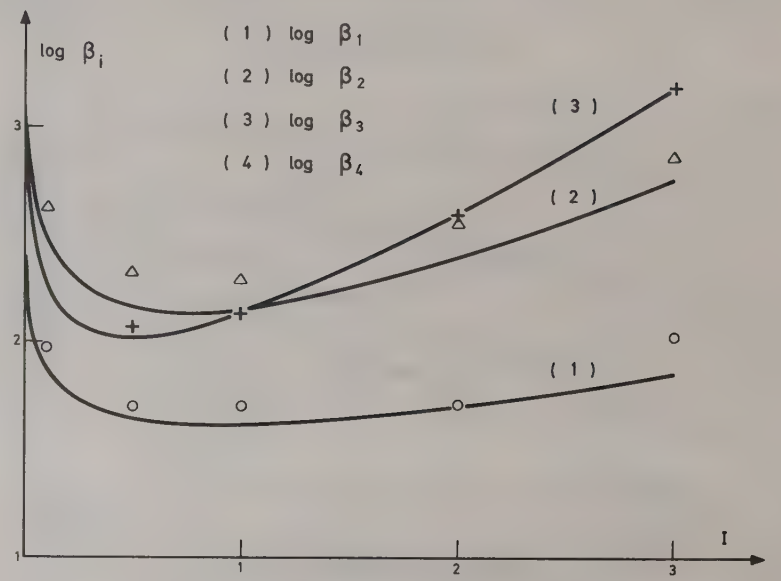
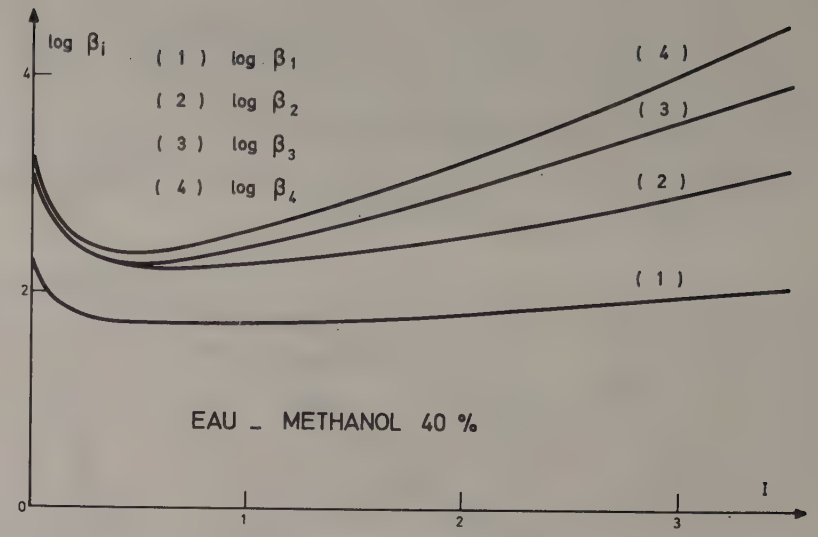


Fig. 13 - Courbes calculées log $\beta_i = f(I)$ du chlorure de cadmium dans un mélange eau - méthanol à 30 %



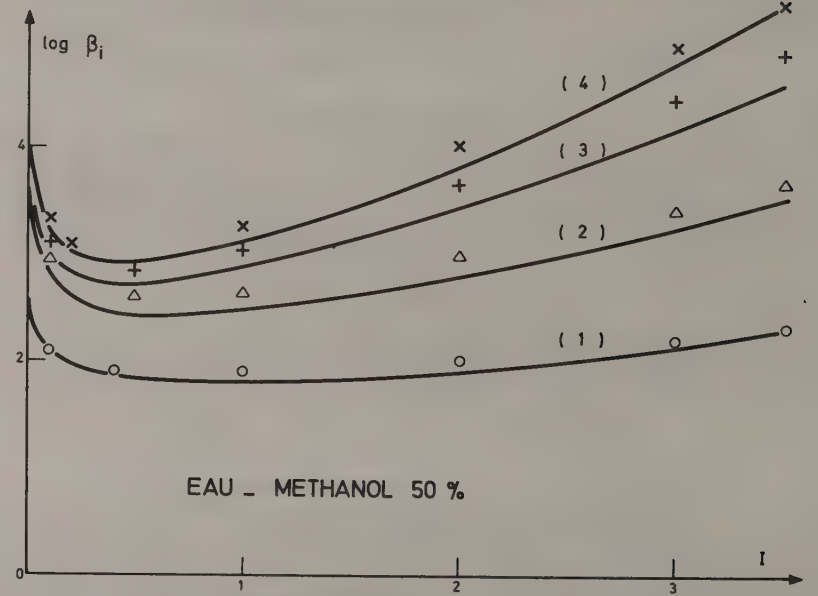


Fig. 14 - Courbes calculées log $\beta_i = f(I)$ du chlorure de cadmium dans des mélanges eau - méthanol à 40 % et 50 %

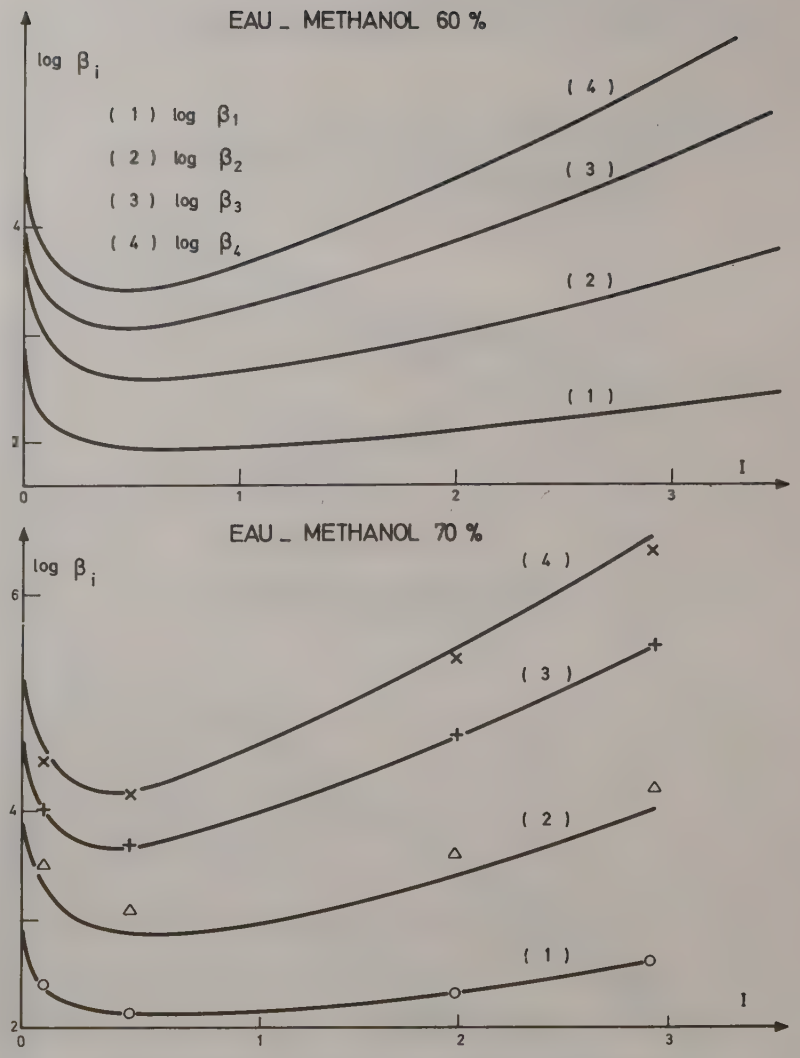


Fig. 15 _ Courbes calculées log β_i = f (I) du chlorure de cadmium dans des mélanges : eau _ méthanol à 60 et 70 %

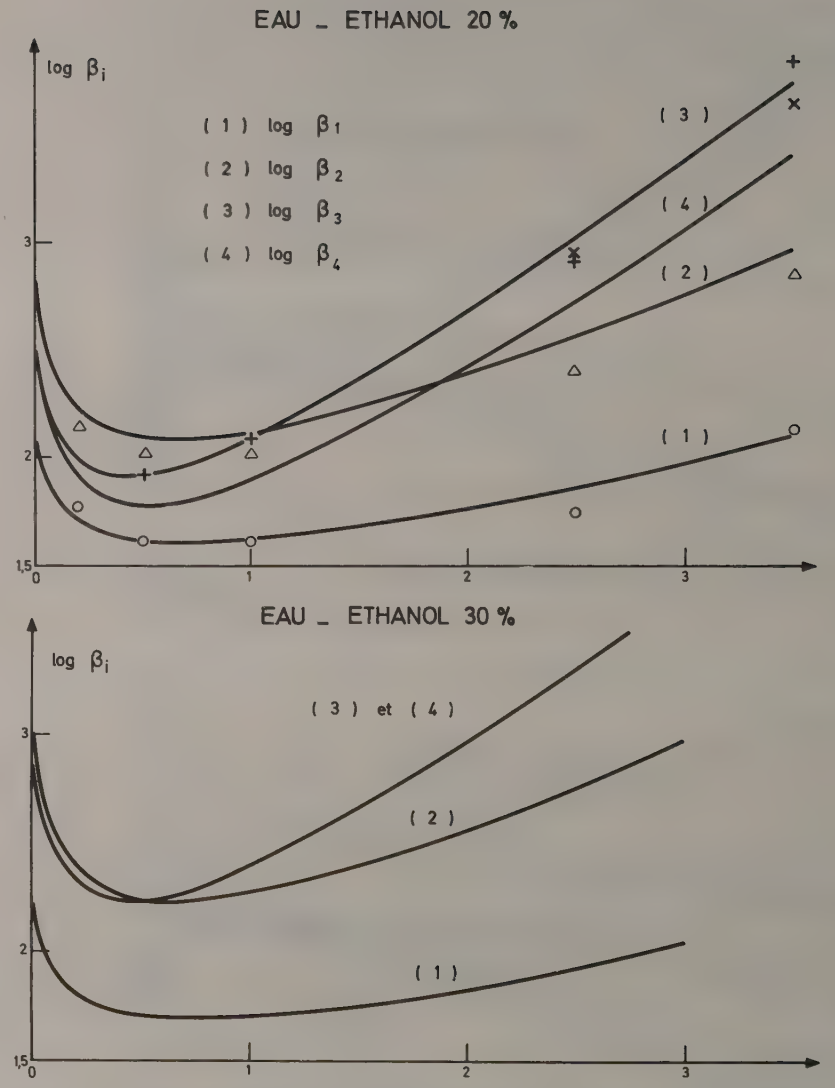


Fig. 16 _ Courbes calculées log β_i = f (I) du chlorure de cadmium des mélanges eau - éthanol à 20 % et 30 %

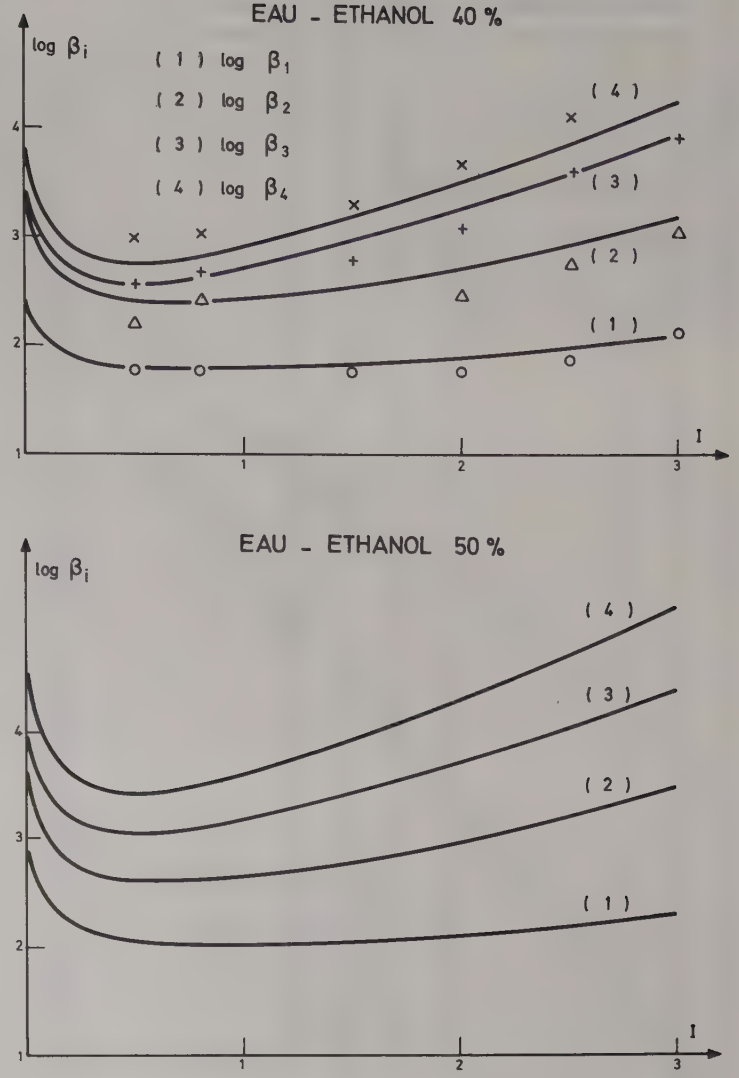


Fig. 17 - Courbes calculées log β_i = f (I) du chlorure de cadmium dans des mélanges eau - éthanol à 40 % et 50 %

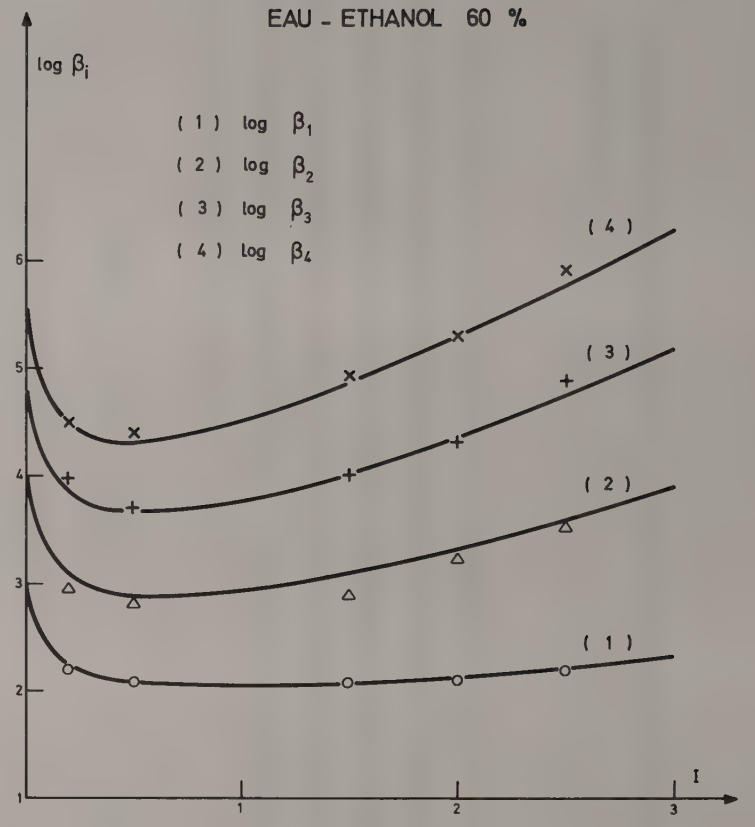


Fig. 18 - Courbes calculées log β_i = f (I) du chlorure de cadmium dans un mélange eau - éthanol à 60 %

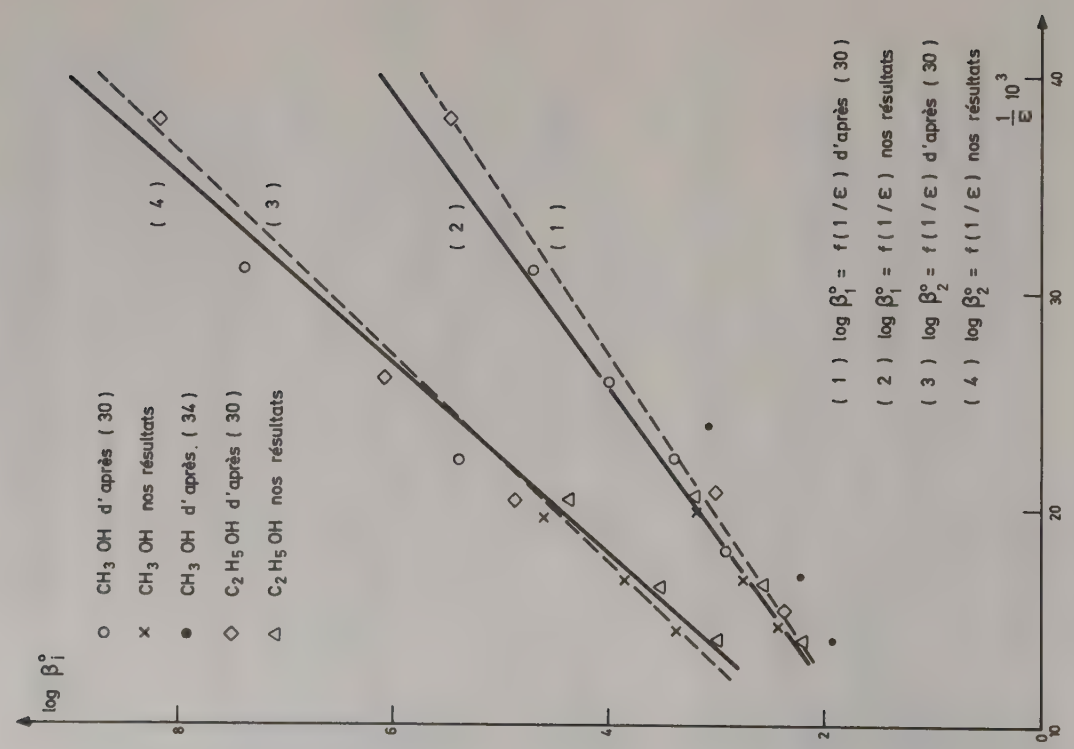


Fig. 19 – Variation des constantes log β_1° et log β_2° des complexes chlorure du cadmium avec l'inverse de la constante diélectrique

3.2 - Comparaison des résultats obtenus avec ceux tirés de la littérature

Les résultats obtenus sur les valeurs $\log \beta_1^\circ$ et $\log \beta_2^\circ$ déterminés par différents auteurs dans les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol ont été discutés par Tur'yan et Zhantalaï [30]. Les auteurs ont conclu à une variation linéaire de ces constantes avec $1/\varepsilon$. Les paramètres de ces deux droites sont les mêmes pour le méthanol et l'éthanol. Les équations sont les suivantes :

$$\log \beta_1^\circ = 0,4 + \frac{131}{\varepsilon}$$

$$\log \beta_2^\circ = 0,3 + \frac{211}{\varepsilon}$$

Les droites représentatives de ces fonctions sont peu différentes de celles que nous avons déterminées, comme le montre la figure 19.

Pour une force ionique égale à 2, Marple [31] a déterminé les constantes $\log \beta_i$ dans les mélanges eau-éthanol. Ces résultats, ainsi que ceux que nous avons obtenus dans les mélanges à 40% et 60% d'éthanol, ou calculés dans le mélange à 20%, sont reportés dans le tableau 7.

Les résultats montrent une concordance satisfaisante pour les constantes $\log \beta_1$ et $\log \beta_4$, mais font apparaître de gros écarts pour les constantes $\log \beta_2$ et $\log \beta_3$. Ceci tient sans doute à l'imprécision sur la valeur de ces constantes due au faible pourcentage des

complexes $CdCl_2$ et $CdCl_3^-$ à cette force ionique, quelle que soit la concentration en chlorure.

Les valeurs de log β_i déterminées par le calcul en solution aqueuse à des forces ioniques variées sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement par la plupart des auteurs comme le montre le tableau 8.

TABLEAU 7

Valeurs comparées des constantes log β_i des complexes chlorure du cadmium dans des mélanges eau-éthanol pour une force ionique égale à 2

% éthanol	Références	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4
20	[31]	1,61	2,10	2,14	2,74
	nos résultats	1,76	2,40	2,44	2,70
40	[31]	1,85	2,39	2,74	3,80
	nos résultats	1,78	2,48	3,08	3,71
60	[31]	2,11	2,78	3,2	5,26
	nos résultats	2,08	3,18	4,30	5,25

TABLEAU 8

Valeurs des constantes log β_i des complexes chlorure du cadmium en solution aqueuse

Méthode	Milieu	I	Références	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4
Pot.	$NaClO_4$	0,5	[29]	1,4	1,8		
Pol.	$LiClO_4$		nos résultats	1,44	1,84	1,36	
Pot.	$NaClO_4$	1	[29]	1,35	1,77	1,41	
Pol.	$LiClO_4$		nos résultats	1,40	1,84	1,44	
Pot.	$NaClO_4$		[29]	1,42	1,95	1,78	
Pol.	$NaClO_4$	2	[28]	1,4	1,9	1,8	
Pol.	$NaClO_4$		[31]	1,39	1,94	1	1,93
Pol.	$LiClO_4$		nos résultats	1,44	1,98	1,80	1,64
Pot.	$NaClO_4$		[19]	1,58	2,23	2,35	
Pot.	$NaClO_4$		[29]	1,54	2,2	2,29	
Pot.	$NaClO_4$		[25]	1,59	2,23	2,41	
Pot.	$NaClO_4$	3	[26]	1,6	2,2	2,4	
			[35]	1,39	2,38	2,59	
Pol.	$LiClO_4$		nos résultats	1,54	2,22	2,26	2,22
Pol.	$NaClO_4$		[27]	1,54	2,06	2,46	
Pot.	$LiClO_4$	4	[23]	1,77	2,56	3,19	2,54
Pol.	$LiClO_4$		nos résultats	1,64	2,48	2,76	2,80

CHAPITRE III

PENETRATION DES IONS CHLORURE DANS UNE RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS. DETERMINATION DU VOLUME ET DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION RETENUE PAR LA RESINE

1 - Introduction

La relation établie dans le chapitre précédent entre le coefficient-limite de partage et la concentration du complexant en solution nous montre que l'interprétation des courbes de partage et la détermination des constantes d'échange d'ions nécessitent la connaissance de la concentration du complexant dans la résine en fonction de la concentration du complexant en solution. L'expression de la concentration d'une espèce dans la résine pose un problème d'unités. Généralement on prend comme unité de concentration dans la résine la millimole par gramme de résine. Ceci n'a de valeur que si le volume V_R de la solution contenue dans la résine reste sensiblement constant. Dans le cas où V_R dépend beaucoup des conditions dans lesquelles l'équilibre entre la solution et la résine est réalisé, les concentrations doivent être exprimées en millimoles par millilitre de solution interne. Il en est ainsi lorsque le taux de pontage de la résine est petit et lorsque les variations de force ionique en solution sont importantes.

Dans ce chapitre nous avons étudié :

- La pénétration des chlorures alcalins, d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate d'amines dans la résine en fonction de la concentration des chlorures en solution dans des mélanges eau-méthanol.

- La pénétration du méthanol dans la résine en fonction du pourcentage de méthanol en solution, en présence et en l'absence d'acide chlorhydrique. Nous avons déterminé le volume V_R dans tous les cas considérés.

2 - Pénétration des ions chlorure dans la résine échangeuse d'anions Dowex 1 X 8

Si une résine échangeuse d'anions sous forme X^- est mise en contact avec une solution de sel AX dissocié en A^+ et X^- le soluté peut pénétrer dans la résine suivant l'équilibre :

$$(A^+ + X^-)_S \rightleftarrows (A^+ + X^-)_R$$ avec une constante :

$$K = \frac{[A^+]_R \, [X^-]_R}{[A^+]_S \, [X^-]_S}$$

La pénétration du soluté dans la résine, généralement faible pour des concentrations en solution inférieures à 1 M, devient importante dans le cas de solutions plus concentrées. La valeur de la constante K dépend du taux de pontage dans la résine : elle augmente quand ce taux diminue. Elle dépend aussi du cation A^+ associé à l'ion échangeable et de la nature du solvant.

Nous avons étudié la pénétration de HCl dans la résine Dowex 1 X 8 100-200 mesh sous forme chlorure en présence d'eau et

de mélanges à 30-50-70 et 90 °/₀ de méthanol. La même étude a été faite pour les chlorures de sodium et de lithium et les chlorures de méthyl, diméthyl et triméthylammonium dans des mélanges à 30 et 50 °/₀ de méthanol.

Une fois l'équilibre entre résine et solution réalisé, la résine est essorée, l'électrolyte qu'elle contient est extrait par l'eau et dosé (voir Annexe Expérimentale).

- Résultats expérimentaux

Ces résultats concernant le partage de l'acide chlorhydrique et des chlorures en solution aqueuse et dans des mélanges eau-méthanol sont représentés par les figures 20, 21 et 22.

Les courbes obtenues en milieu eau-méthanol ont l'allure classique des courbes de partage des composés ionisés. Le partage dépend assez peu de la concentration en méthanol mais varie beaucoup avec la nature du cation associé à l'ion chlorure. La pénétration des chlorures dans la résine décroît dans l'ordre suivant :

HCl > LiCl > chlorhydrate de méthylammonium > NaCl > chlorhydrate de diméthylammonium > chlorhydrate de triméthylammonium

En désignant par $[ACl]_R$ la concentration de l'électrolyte dans la résine, la concentration totale des chlorures dans la résine est :

$$[Cl_R^-] = C_E + [ACl_R]$$

La capacité d'échange C_E en ions chlorure de la résine Dowex 1 X 8 100-200 mesh est de 3,46 milliéquivalent par gramme de résine sèche.

C'est cette concentration $[Cl_R^-]$ qui intervient dans l'expression du coefficient de partage et que nous utiliserons pour exploiter les

courbes $P = f([HCl_S])$ relatives au chlorure d'uranyle et au chlorure de cadmium.

3 - Volume et composition de la solution interne de la résine

Le partage du méthanol entre une résine échangeuse d'anions sous forme chlorure et des mélanges eau-méthanol a été étudiée par Ströström, Nykänen et Laïtinen [36]. Les auteurs ont trouvé que la variation relative du volume de gonflement entre une résine gonflée par l'eau et le méthanol pur n'est pas supérieure à 7 °/₀ dans le cas d'une résine Dowex 1.

Les résultats obtenus pour le partage du méthanol sont donnés dans le tableau 9 . (La concentration du méthanol dans la résine est exprimée en millimoles par millilitre de solution interne).

TABLEAU 9

Partage de CH_3OH entre une résine Dowex 1 et des mélanges H_2O-CH_3OH d'après [36]

°/₀ g CH_3OH	20	70	90
P_{CH_3OH}	0,99	0,87	0,87

L'influence de la concentration des chlorures sur le volume de gonflement en milieu eau-méthanol ne semble pas avoir été étudiée.

Afin de connaître d'une façon précise le comportement de la résine en présence de mélanges eau-méthanol-acide chlorhydrique nous avons étudié les variations du volume et de la composition de la solution interne de la résine en fonction de la composition de la solution extérieure.

Une fois l'équilibre de gonflement atteint la résine est essorée par centrifugation puis pesée. Le méthanol et l'acide chlorhydrique sont extraits par lavage à l'eau. On procède alors au dosage de ces composés dans la solution aqueuse. On en déduit leurs concentrations dans la résine, puis le volume et la composition de la solution interne de la résine. Les calculs sont décrits dans l'Annexe Expérimentale.

- Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus dans différents mélanges eau-méthanol, et dans des mélanges eau-méthanol 30 °/₀ de concentrations variables en acide chlorhydrique, sont donnés dans les tableaux 10 et 11 et représentés par la figure 23.

TABLEAU 10

Partage de CH_3OH entre une résine Dowex 1 X 8 100-200 mesh et des mélanges H_2O-CH_3OH

CH_3OH °/₀ volume solution	CH_3OH °/₀ volume résine	V_R ml/g résine	P_{CH_3OH}
30	25	0,77	0,83
50	41,2	0,80	0,82
90	75,3	0,81	0,84

Précision CH_3OH : 2 °/₀ - V_R : 5 °/₀

TABLEAU 11

Gonflement d'une résine échangeuse d'anions (Cl^-)

Dowex 1 X 8 100-200 mesh. Milieu à 30 °/₀ en volume de CH_3OH.

Concentration en HCl variable

$[HCl]_S$ me/ml	0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	5.10^{-1}	1	2	3	6	8
$[CH_3OH]_R$ °/₀ en volume		25,5	25,5	25,9	26	26,6	25,3	23,2	21,9	20,3
$[HCl]_R$ me/ml					0,21	1,17	2,71	4,55	7	9,61
V_R ml/g résine	0,77	0,78	0,79	0,78	0,76	0,73	0,75	0,78	0,79	0,81
P_{CH_3OH}	0,83	0,85	0,85	0,86	0,87	0,88	0,84	0,77	0,73	0,68

Précision CH_3OH : 5 °/₀ - V_R : 10 °/₀

- Discussion

Les résultats montrent que la résine est moins riche en alcool que la solution extérieure. Le coefficient de partage du méthanol en l'absence d'acide chlorhydrique est indépendant du pourcentage de méthanol en solution aqueuse. La valeur du coefficient de partage est en accord avec celle trouvée par Ströström, Nykänen et Laitinen.

Les résultats du tableau 11 montrent que pour des concentrations d'acide chlorhydrique en solution inférieures à 2M le coefficient de partage reste constant. Il décroît notablement pour des concentrations d'acide plus élevées.

Les écarts sur le volume V_R sont respectivement de 5 °/₀ et 10 °/₀ en l'absence ou en présence d'acide chlorhydrique. Ils sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Nous pouvons considérer ce volume comme constant et indépendant des concentrations de méthanol et d'acide chlorhydrique en solution aqueuse.

La concentration d'un élément dans la résine pourra donc, sans erreur importante, être exprimée en millimoles par gramme de résine sèche.

Dans tout ce qui suit, les coefficients de partage du cadmium et de l'uranium seront définis par :

$$P = \frac{C_R}{C_S}$$

où C_R est exprimé en millimoles par gramme de résine sèche et C_S en millimoles par millilitre de solution.

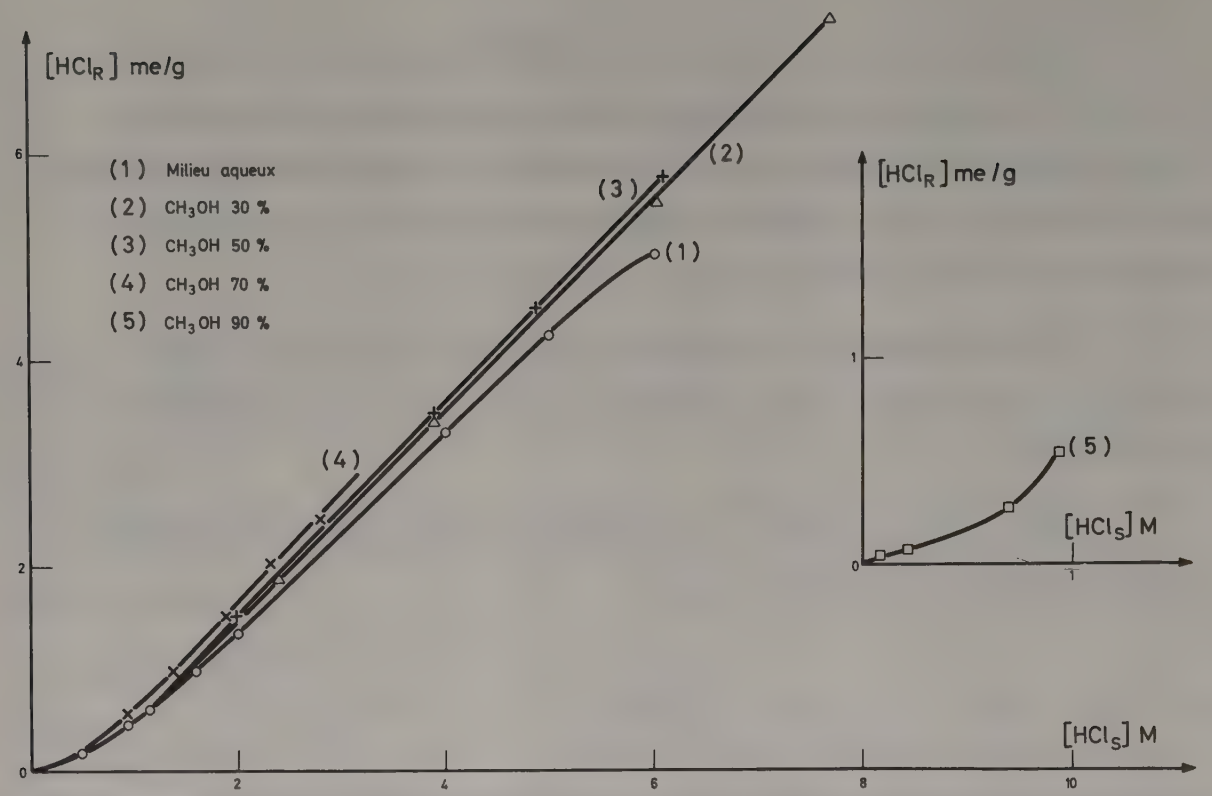


Fig.20 - Partage de l'acide chlorhydrique entre une résine échangeuse d'anions Dowex I X8 100-200 mesh et une solution aqueuse et des mélanges eau-méthanol

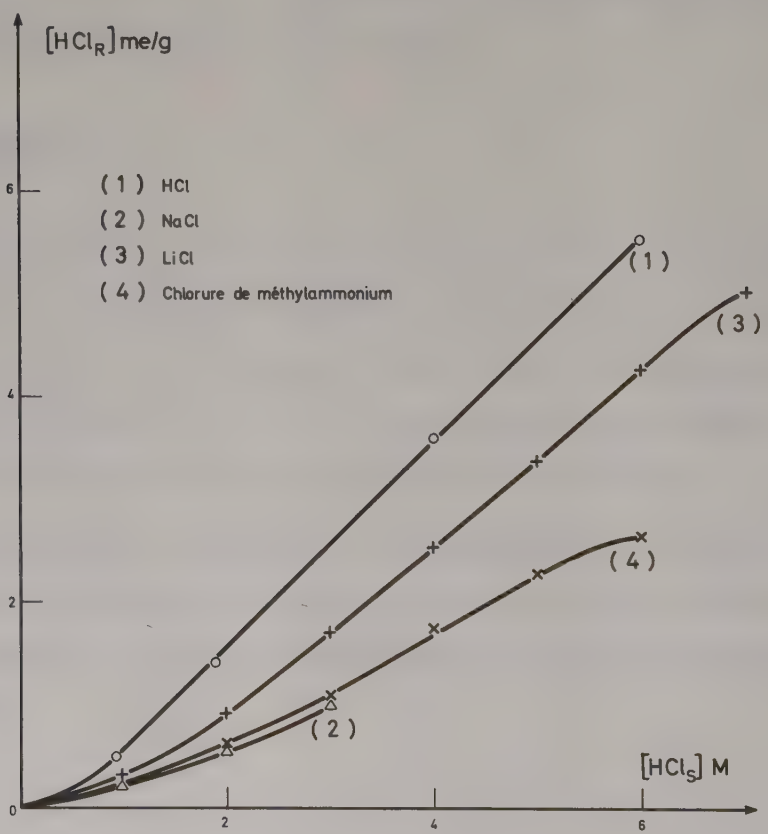


Fig. 21 - Partage de chlorures variés entre une résine échangeuse d'anions Dowex I X8 100-200 mesh et un mélange eau-méthanol à 30 %

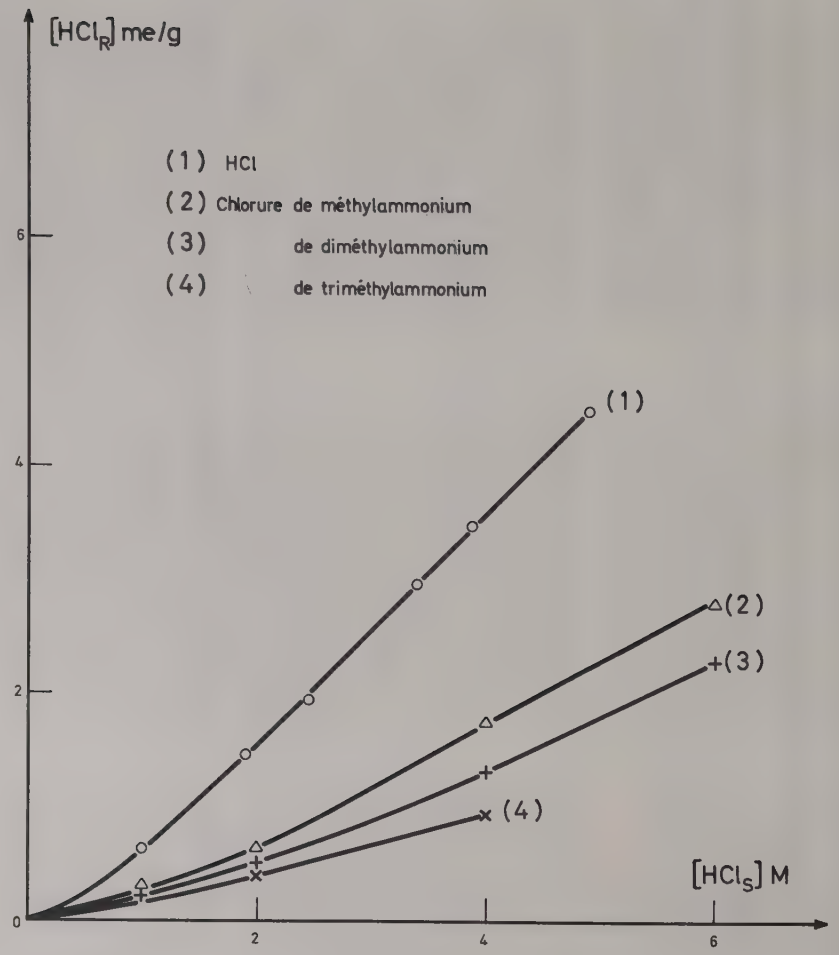


Fig. 22 - Partage de chlorures variés entre une résine échangeuse d'anions Dowex I X8 100-200 mesh et un mélange eau-méthanol à 50 %

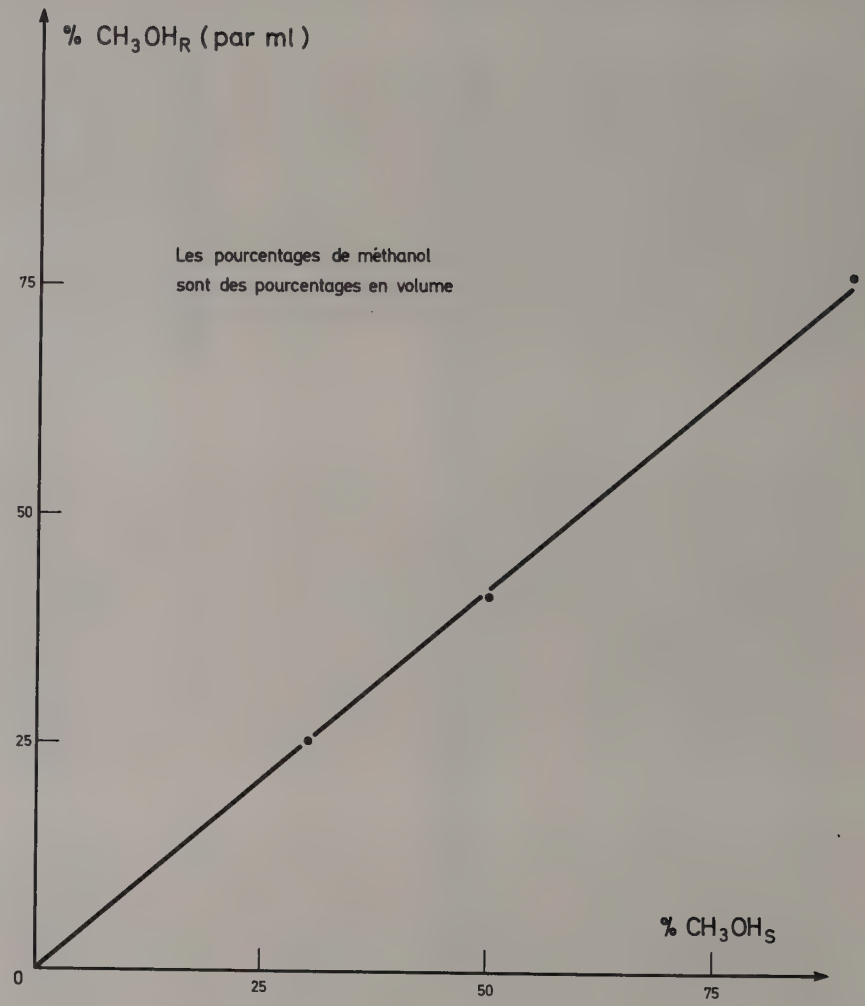


Fig. 23 - Partage du méthanol entre une résine échangeuse d'anions Dowex I X8 100-200 mesh et une solution eau-méthanol en l'absence d'acide chlorhydrique

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA FIXATION DU CHLORURE D'URANYLE (VI)

1 - Etude bibliographique

La première étude importante sur la fixation du chlorure d'uranyle en milieu aqueux dans une résine échangeuse d'anions a été faite par Kraus et Nelson [37]. Ce travail a été complété par Bunney, Ballou, Pascual et Foti [39]. Les coefficients-limites de partage du chlorure d'uranyle augmentent très rapidement avec la concentration des ions chlorure en solution. Des mesures de coefficients de partage effectuées dans des mélanges variés d'acide chlorhydrique 6N et de méthanol, d'éthanol, de n-propanol, de n-butanol et d'alcool amylique [40] ont montré que le coefficient de partage croît avec :

- la concentration de l'acide chlorhydrique en solution.
- le pourcentage d'alcool dans le mélange.
- la longueur de la chaîne de l'alcool.

Quelques courbes de variation du coefficient-limite de partage en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique en solution ont été déterminées dans des mélanges hydroalcooliques. Ces études ont porté sur des mélanges eau-méthanol (60 et 80 °/₀), eau-éthanol

(90 - 94 - 99 °/₀) [40], eau-isopropanol (55 et 74 °/₀) [41]. Ces différents travaux ont permis aux auteurs de tirer des conclusions sur la nature du complexe fixé dans la résine. Lorsque la fixation est effectuée en solution aqueuse, la formation de complexes anioniques est souvent admise : $UO_2Cl_3^-$ selon Marcus [42], $[H_3O(H_2O)_3(UO_2Cl_4)_2]^{3-}$ selon Ryan [43]. La formation de complexe neutre a été supposé par Arden et Wood [44] ; elle a également été envisagée par Marple [45] dans des mélanges variés eau-éthanol. Dans des milieux concentrés en alcool, Téra et Korkisch [46] et Janauer [40] ont émis l'hypothèse d'association d'ions ou de formation de molécules non dissociées avec le groupement fonctionnel de la résine.

Bien qu'un certain nombre d'hypothèses aient été faites sur la nature du complexe fixé dans la résine en présence de mélanges hydro-alcooliques, les auteurs n'ont pas déterminé les constantes d'échange d'ions.

Les études ayant été faites seulement en présence de solutions concentrées en méthanol, nous nous proposons d'étudier la fixation du chlorure d'uranyle dans des mélanges variés d'eau et de méthanol et d'interpréter les résultats selon la théorie développée au Chapitre I. Ceci devrait nous permettre de connaître la nature des équilibres entre la résine et la solution et de déterminer leurs constantes d'échange.

2 - Résultats expérimentaux et discussion

Diagramme de variation du coefficient-limite de partage en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique en solution

2.1 - Etude expérimentale

Les déterminations de coefficients de partage du chlorure d'uranyle ont été effectuées selon la méthode de simple équilibre entre

la résine (Dowex 1 X 8 100-200 mesh) et une solution contenant le méthanol, l'acide chlorhydrique et le chlorure d'uranyle. Après séparation de la résine et de la solution, l'uranium a été dosé par spectrophotométrie dans la solution ou dans la résine selon la valeur de P_o (voir Annexe Expérimentale).

Les mesures des coefficients de partage ont porté sur des mélanges à 30, 50 et 70 °/$_o$ de méthanol.

Les valeurs du logarithme des coefficients de partage en fonction du logarithme de la concentration de l'acide chlorhydrique en solution sont représentées figure 24.

2.2 - Interprétation des résultats

Nous avons vu dans le Chapitre II, que l'ion uranyle ne donne avec les ions chlorure qu'un seul complexe UO_2Cl^+.

Dans le Chapitre I nous avons établi une relation entre le coefficient de partage et la concentration du chlorure en solution en l'absence de complexe neutre en solution. Nous la rappelons ici :

$$Z = \log \lambda P + Y_2 = \delta_2 [X_S]^- + \sum_o^n K_i [X_R^-]^{i-2}$$

Le calcul de Z nécessite la connaissance de λ et par conséquent celle de la constante de formation β_1 du chlorure d'uranyle en solution puisque $\lambda = \dfrac{1 + \beta_1 [X_S^-]}{[X_S^-]^2}$. Sur la figure 6 nous avons représenté les variations de $\log \beta_1$ de UO_2Cl^+ avec la force ionique dans différents

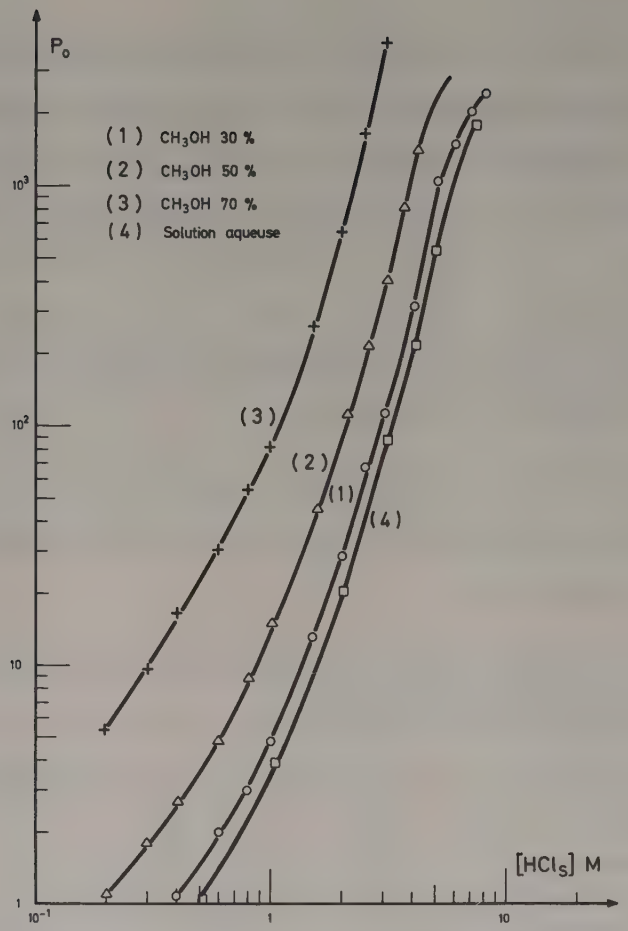


Fig. 24 - Courbes de variation du logarithme du coefficient limite de partage de l'uranium (VI) en fonction du logarithme de la concentration d'acide chlorhydrique en solution dans des mélanges eau-méthanol

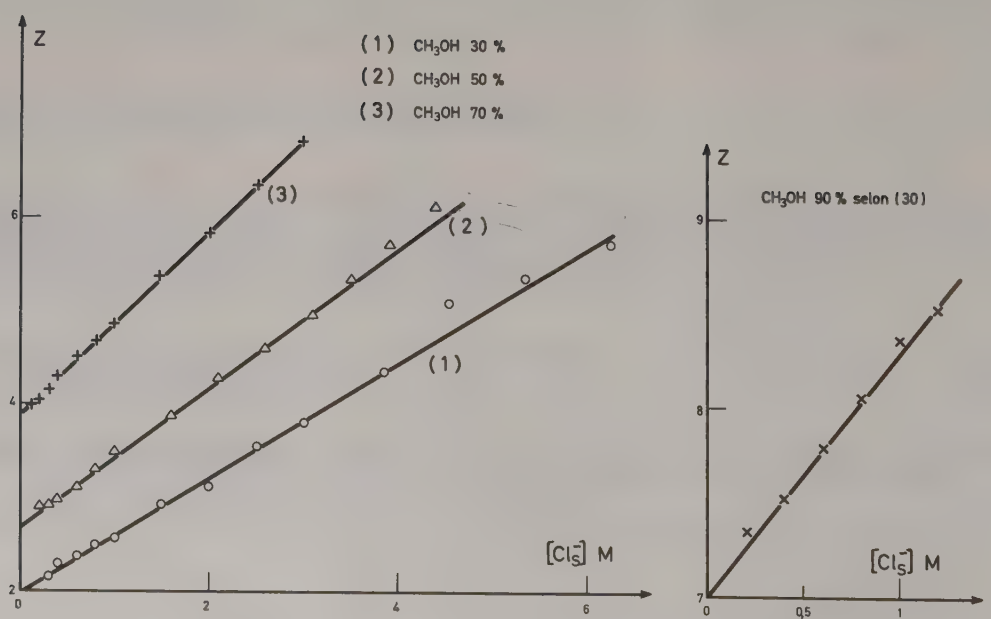


Fig. 25 et 26 - Variation de l'expression Z en fonction de la concentration de l'ion chlorure en solution dans le cas du chlorure d'uranyle

mélanges eau-méthanol. Les déterminations de ces constantes ont été faites en présence de sels de lithium. Bien que l'influence de la nature du cation associé à l'ion chlorure sur la constante de formation du chlorure d'uranyle n'ait pas été étudiée, nous utiliserons ces résultats pour le calcul du terme λ en milieu HCl.

Les valeurs de Y_2 sont calculées d'après la relation (4 bis) que nous rappelons ici :

$$Y_2 = 2A\sqrt{I}\left[\frac{2}{1 + a_{UO_2^{2+}} \cdot B\sqrt{I}} + \frac{1}{1 + a_{Cl^-} \cdot B\sqrt{I}}\right]$$

avec $a_{UO_2^{2+}} = 4\,\mathring{A}$ et $a_{Cl^-} = 3\,\mathring{A}$.

La justification de ces valeurs a été apportée dans le Chapitre II. L'expression de Y_2 peut alors s'écrire :

$$Y_2 = 2A\sqrt{I}\left[\frac{2}{1 + 4B\sqrt{I}} + \frac{1}{1 + 3B\sqrt{I}}\right]$$

Dans les milieux concentrés en acide chlorhydrique, le coefficient de dissociation α de cet acide n'est pas égal à 1 . Ce coefficient n'a pas été déterminé dans les mélanges eau-méthanol concentrés en $[HCl_S]$. Ces mélanges étant dissociants nous prendrons comme coefficient α celui déterminé en solution aqueuse [61] et qui est donné dans le tableau 12.

TABLEAU 12

$C = [HCl_S]$ total	α	αC
3	1	3
4	0,96	3,85
5	0,91	4,55
6	0,89	5,35
7	0,89	6,25
8	0,85	6,80

Les variations de $Z = f([Cl_S^-])$ sont représentées figure 25.

Interprétation des courbes $Z = f([Cl_S^-])$

Les fonctions $Z = f([Cl_S^-])$ sont linéaires pour les trois mélanges étudiés dans un domaine de concentration de $[HCl_S]$ où $[Cl_R^-]$ varie dans des proportions notables. Ce cas envisagé au Chapitre I semble prouver la formation dans la résine du complexe UO_2Cl_2 . Cette supposition étant faite, la constante d'échange K_2^* peut être calculée d'après la relation :

$$Z = \delta_2 [Cl_S^-] + \log K_2^*$$

La pente δ_2 et l'ordonnée à l'origine $\log K_2^*$ des droites $Z = f([Cl_S^-])$ calculées par la méthode des moindres carrés sont donnés dans le tableau 13.

Ces deux constantes augmentent notablement avec le pourcentage de méthanol.

TABLEAU 13

Détermination de la constante d'échange d'ions K_2^* et de la constante δ_2 dans des mélanges eau-méthanol

°/o CH_3OH	log K_2^*	δ_2
30	1, 98	0, 60
50	2, 70	0, 75
70	3, 88	0, 99

Il nous a paru intéressant d'étudier la fixation du chlorure d'uranyle dans d'autres mélanges eau-alcool. Pour cela nous avons appliqué la théorie précédente à des courbes $P_o = f([HCl_S])$ déterminées en solution aqueuse [37] [39], dans des mélanges eau-éthanol, eau-méthanol [40], eau-isopropanol [41] et tirées de la littérature.

Pour les milieux hydro-alcooliques les constantes β_1 sont calculées à l'aide des relations établies dans les mélanges eau-méthanol.

Nous avons également tenu compte du coefficient de dissociation de l'acide chlorhydrique pour le calcul de $[Cl_S^-]$.

Les variations de Z avec $[Cl_S^-]$ sont représentées par les figures 26 et 27.

En solution aqueuse et dans les mélanges eau-alcool les courbes obtenues sont des droites dans les domaines de concentration en acide chlorhydrique suivants :

- 0, 4 - 2, 4 M pour le mélange eau-éthanol à 60 °/o
- 0, 1 - 4 M pour le mélange eau-isopropanol à 55 °/o
- 0, 2 - 2 M pour le mélange eau-méthanol à 90 °/o
- 1 - 7 M en solution aqueuse.

Le complexe formé dans la résine est UO_2Cl_2 en solution aqueuse et dans les mélanges hydroalcooliques. L'hypothèse que nous avions faite sur la nature du complexe existant dans la résine pour quelques mélanges eau-méthanol, semble se généraliser à d'autres milieux.

La pente et l'ordonnée à l'origine des droites $Z = f([Cl_S^-])$ calculées par la méthode des moindres carrés, permet la détermination de K_2^* et δ_2. L'ensemble des résultats est reporté sur la tableau 14.

TABLEAU 14

Variation des constantes K_2^* et δ_2 en fonction de la constante di électrique en milieux aqueux, eau-méthanol, éthanol et isopropanol

Milieux	$1/\epsilon\ 10^3$	$\log K_2^*$	δ_2	Référence
Aqueux Dowex 1	12,5	1,62	0,50	[37]
Aqueux Dowex 2	12,5	1,36	0,48	[39]
Méthanol 30 °/₀	14,6	1,98	0,60	nos résultats
Méthanol 50 °/₀	16,7	2,70	0,75	nos résultats
Méthanol 70 °/₀	19,9	3,58	0,99	nos résultats
Méthanol 90 °/₀	25,5	7	1,37	[40]
Isopropanol 55 °/₀	20,4	3,55	0,93	[41]
Ethanol 60 °/₀	20,3	3,98	1,01	[40]

Les variation de K_2^* et δ_2 avec $1/\epsilon$ sont représentées par les figures 28 et 29. Les points représentant les valeurs de $\log K_2^*$ en fonction de $1/\epsilon$ se placent sur une même courbe pour le méthanol et l'éthanol. Il n'en est pas de même pour celui correspondant à l'isopropanol à 55 °/₀.

La courbe $\delta_2 = f(1/\epsilon)$ est une droite d'équation :

$$\delta_2 = 68\ 1/\epsilon - 0,36 .$$

Les résultats obtenus en milieu aqueux avec deux résines différentes montrent des valeurs identiques de la constante δ_2. Ceci est normal puisque δ_2 reflète les variations des coefficients d'activité en solution. Nous avons en effet :

$$\delta_2 = \delta_{M_S^{2+}} + 2\,\delta_{X_S^-}$$

K_2^* dépend de la nature de la résine mais les variations de cette constante avec $1/\epsilon$ sont identiques pour les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol.

Les variation de $\text{Log } K_2^*$ et δ_2 avec $1/\epsilon$ étant connues, il est désormais possible de tracer les courbes $P_o = f([HCl_S])$ dans des milieux hydroalcooliques de composition variable.

Sur les figures 30 et 31 nous avons représenté ces courbes dans des mélanges à 30, 40, 50, 60, 70 et 90 °/₀ de méthanol et à 20, 30, 40, 50 et 60 °/₀ d'éthanol. Nous avons placé sur ces courbes nos résultats expérimentaux et ceux tirés de la littérature. Nous constatons une bonne concordance entre les courbes expérimentales et les courbes calculées.

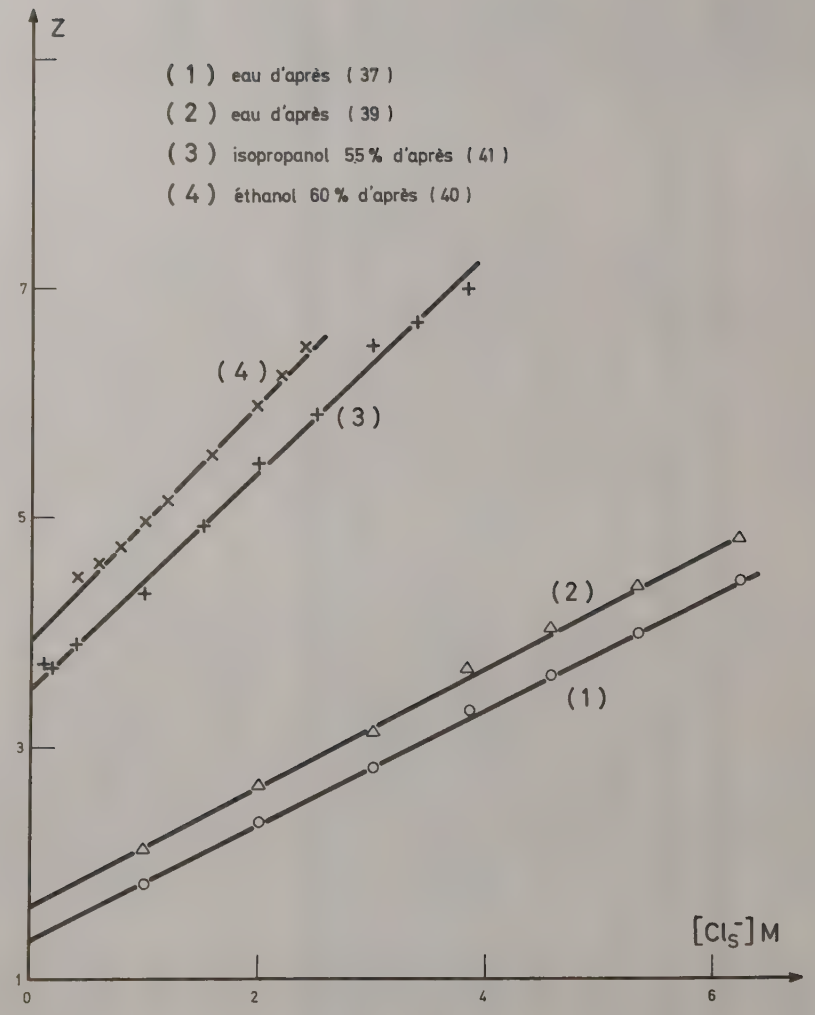


Fig. 27 - Variation de l'expression Z en fonction de la concentration de l'ion chlorure en solution dans le cas du chlorure d'uranyle

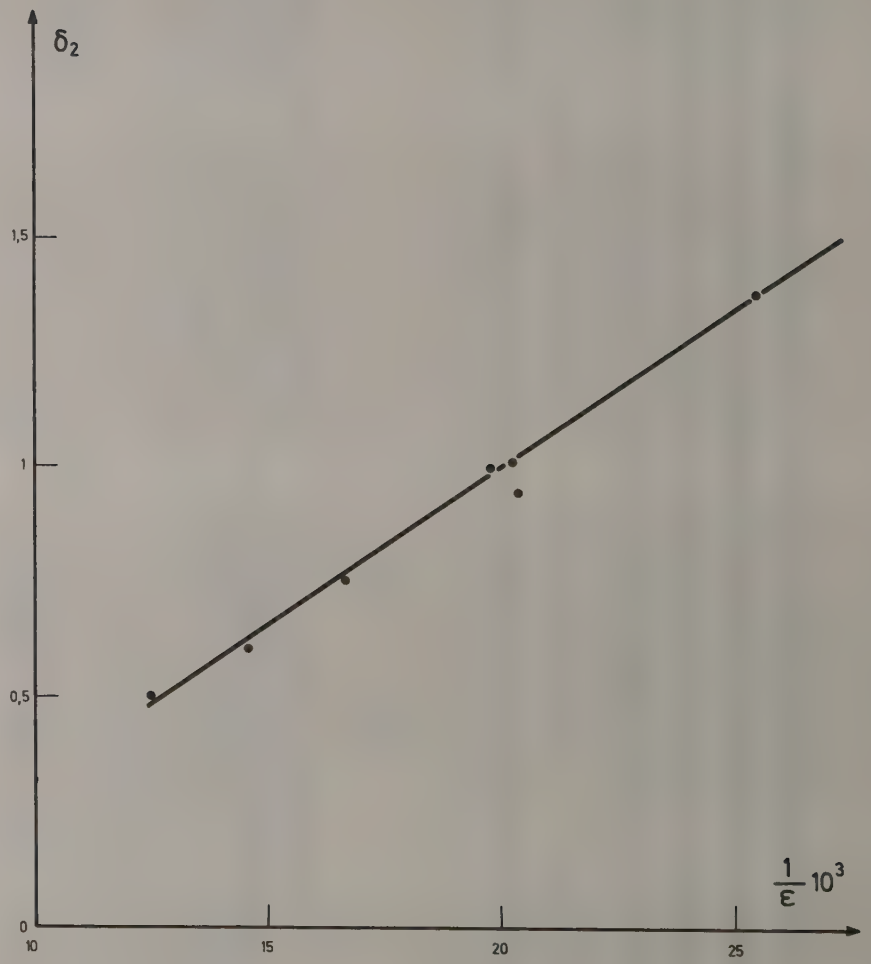


Fig. 28 - Variation de la constante δ_2 avec l'inverse de la constante diélectrique dans les mélanges eau-alcools

Cas de l'uranium (VI)

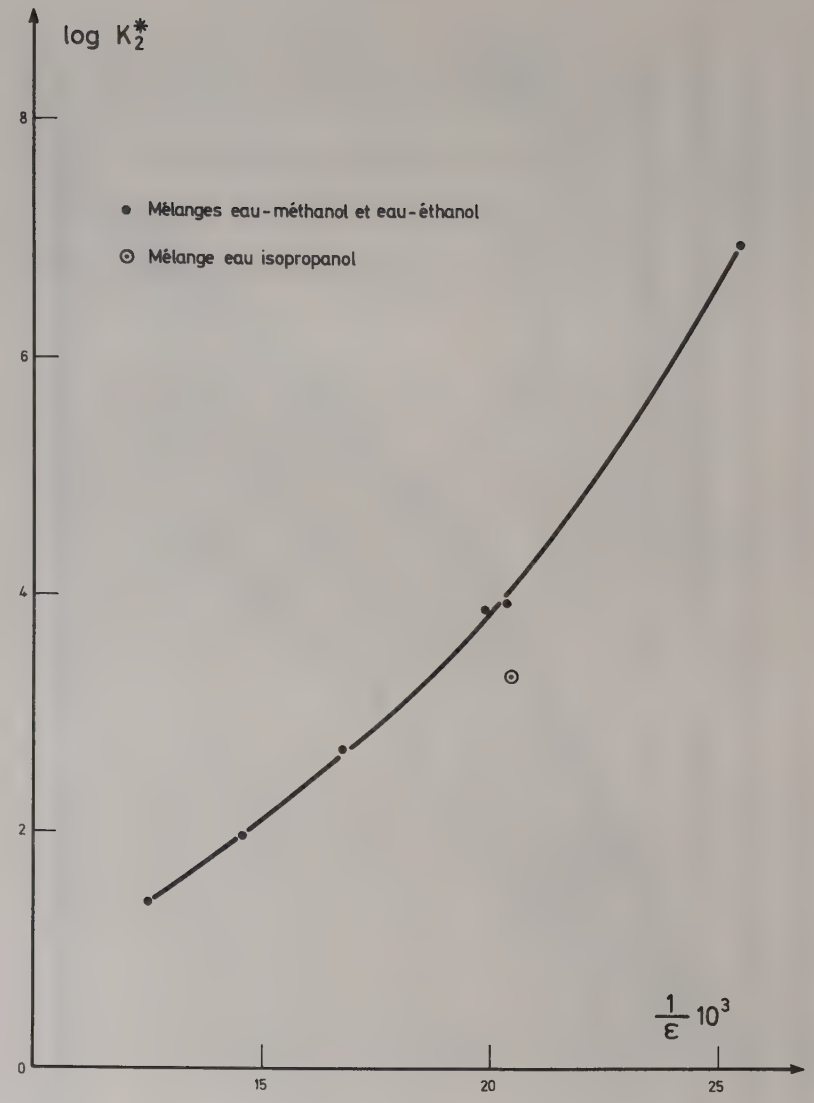


Fig. 29 - Variation du logarithme de la constante d'échange log. K_2^* avec l'inverse de la constante diélectrique de mélanges eau alcool. Cas de l'uranium (VI)

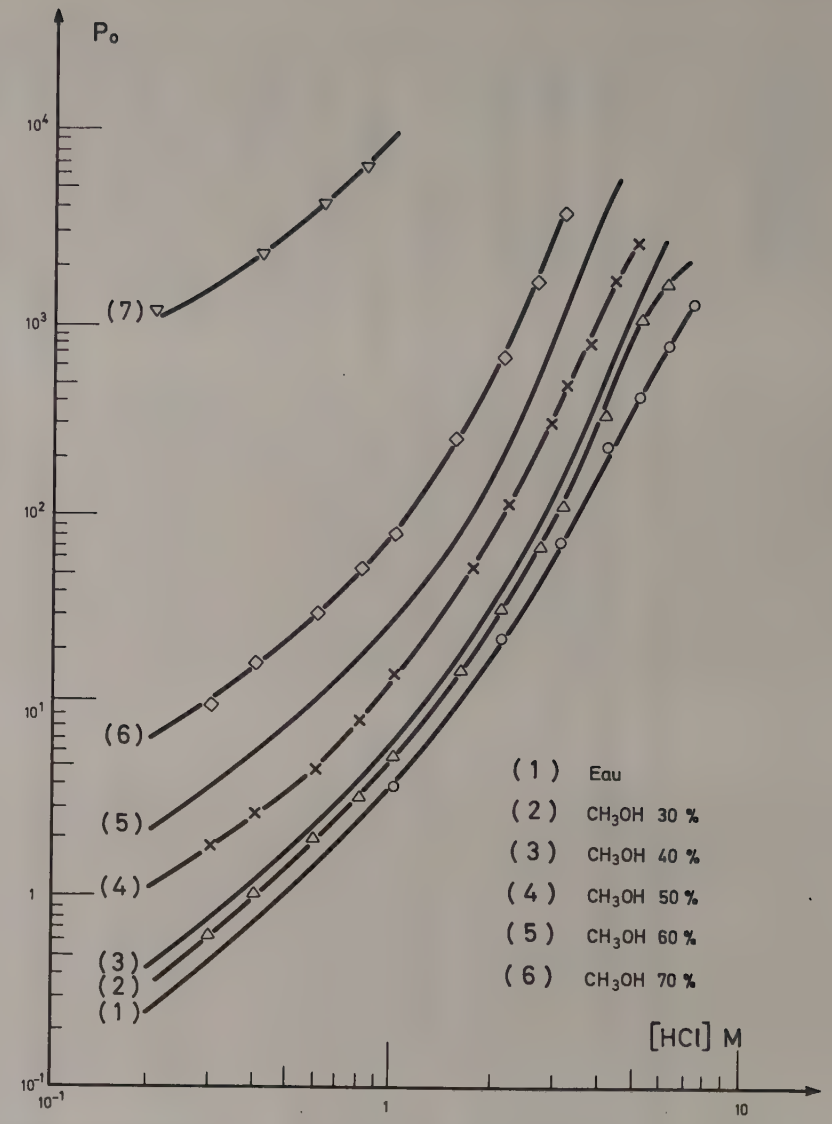


Fig.30. Courbes calculées : log $P_o = f([\log HCl_S])$ du chlorure d'uranyle (VI) en solution aqueuse et dans des mélanges eau-méthanol

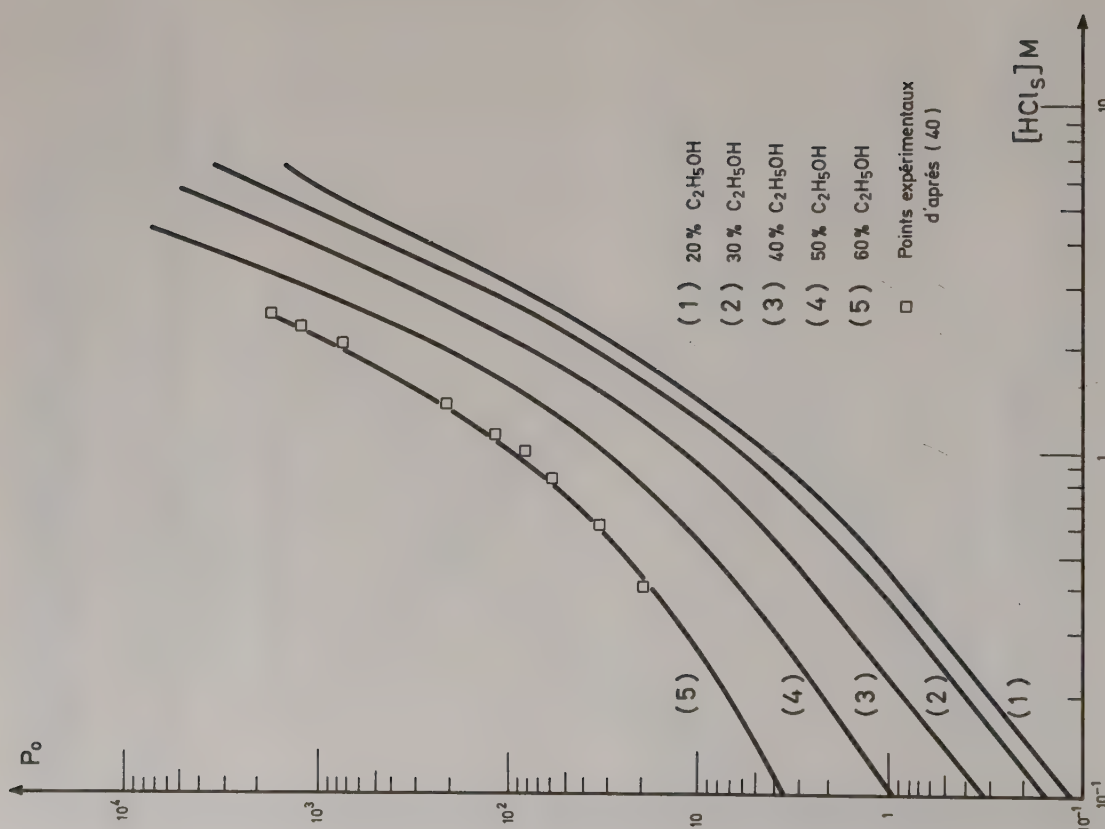


Fig. 31. Courbes calculées : log P_o = f (log $[HCl_S]$) du chlorure d'uranyle dans des mélanges eau - éthanol

3 - Conclusion

Le complexe chlorure d'uranyle (VI) identifié dans la résine en solution aqueuse et dans les mélanges eau-alcool semble être le complexe neutre UO_2Cl_2. Ce résultat confirme les hypothèses faites par Arden et Wood en solution aqueuse et par Marple dans les mélanges eau-éthanol.

Nous avons constaté que les variations du coefficient-limite de partage P_o avec la concentration d'acide chlorhydrique en solution étaient conformes aux prévisions théoriques pour des concentrations de $[HCl_S]$ inférieures à 7 M.

De la détermination des constantes d'échange dans des milieux hydroalcooliques, nous avons tiré les conclusions suivantes :

a) La constante d'échange augmente notablement avec l'inverse de la constante diélectrique.

b) Elle dépend de la nature de la résine.

c) Pour une résine donnée, elle varie avec la nature du solvant. Cependant la courbe représentative du logarithme de cette constante en fonction de l'inverse de la constante diélectrique est la même pour les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol. L'étude de la variation des différents paramètres qui dépendent de la constante diélectrique, a permis le calcul des courbes $P_o = f([HCl_S])$ dans des mélanges variés eau-méthanol et eau-éthanol.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA FIXATION DU CHLORURE DE CADMIUM

1 - Etude bibliographique

En solution aqueuse la fixation des complexes chlorure du cadmium dans une résine échangeuse d'anions a été étudiée en présence de chlorures variés. Des courbes $P_o = f([HCl_S])$ ont été déterminées par Fomin et ses collaborateurs [47] en présence de chlorure de potassium, par Kraus et Nelson [37], Yoschimura et Waki [48], Marcus [49] en présence d'acide chlorhydrique et par Marcus [49] en présence de chlorure de lithium. Les auteurs sont généralement d'accord pour conclure à la formation du complexe $CdCl_4^{2-}$ dans la résine. En ce qui concerne l'influence du solvant sur la fixation de ce complexe on peut citer une étude dans l'isopropanol à 55 °/₀ [41] et dans l'éthanol absolu [50]. Dans ce dernier solvant la formation dans la résine des complexes $CdCl_2$ et $HCdCl_3$ est supposée.

Ce chapitre a pour objet l'étude de la fixation du chlorure de cadmium dans des mélanges eau-méthanol. Comme dans le chapitre précédent, nous déterminerons les courbes $P_o = f([HCl_S])$ dans différents mélanges et nous essayerons d'interpréter ces résultats en appliquant la théorie exposée au Chapitre I.

2 - Etude des courbes $P_o = f([HCl_S])$ du chlorure de cadmium en solution aqueuse et dans des mélanges eau-méthanol

2.1 - Etude expérimentale

Comme pour l'uranium nous avons utilisé la méthode par simple équilibre. Les échanges sont effectués en présence de cadmium marqué à l'isotope 115 ce qui permet un dosage aisé par spectrométrie γ. L'ion chlorure est ajouté sous forme d'acide chlorhydrique.

Les courbes $P_o = f([HCl_S])$ ont été déterminées en solution aqueuse et dans des mélanges à 30-50 et 70 °/₀ de méthanol. Les résultats sont représentés figure 32 sur laquelle est également tracée la courbe obtenue par Kraus et Nelson [37] en solution aqueuse.

2.2 - Interprétation des résultats

La formation en solution de complexes chlorure neutre et anioniques du cadmium a été bien établie par différents auteurs dans l'eau et dans les mélanges eau-alcool (voir Chapitre II).

Nous constatons que pour tous les mélanges étudiés les courbes $P_o = f([HCl_S])$ ont une forme en cloche classique et présentent des maxima qui se déplacent vers des concentrations en complexant de plus en plus faibles lorsque la concentration du méthanol augmente. Les constantes β_i des complexes ayant été déterminées (voir Chapitre II), nous avons vérifié que dans tous les cas la valeur maximale de P_o correspondait à la prédominance du complexe non changé en solution.

Nous avons établi dans le Chapitre I une relation entre le coefficient de partage et les concentrations des chlorures en solution et dans la résine dans le cas de formation de complexes neutre et anionique.

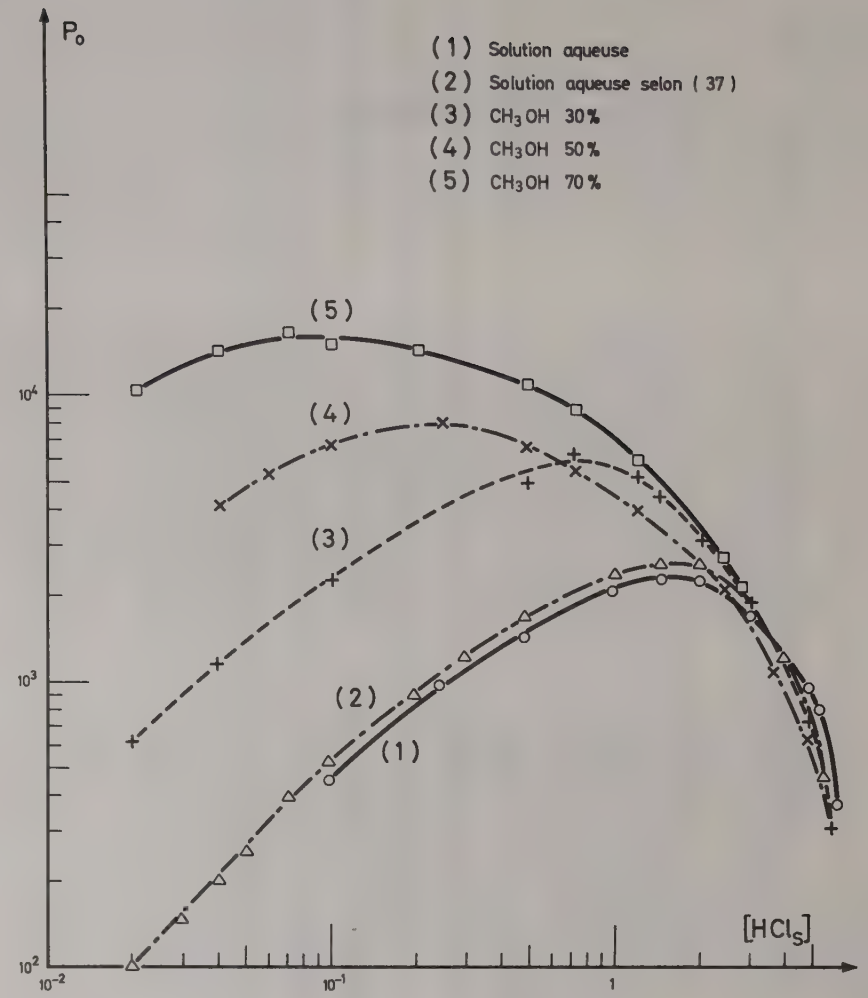


Fig. 32 - Variation du logarithme du coefficient limite de partage en fonction du logarithme de la concentration d'acide chlorhydrique en solution
Cas de Cd (II) en solution aqueuse et dans des mélanges eau-méthanol

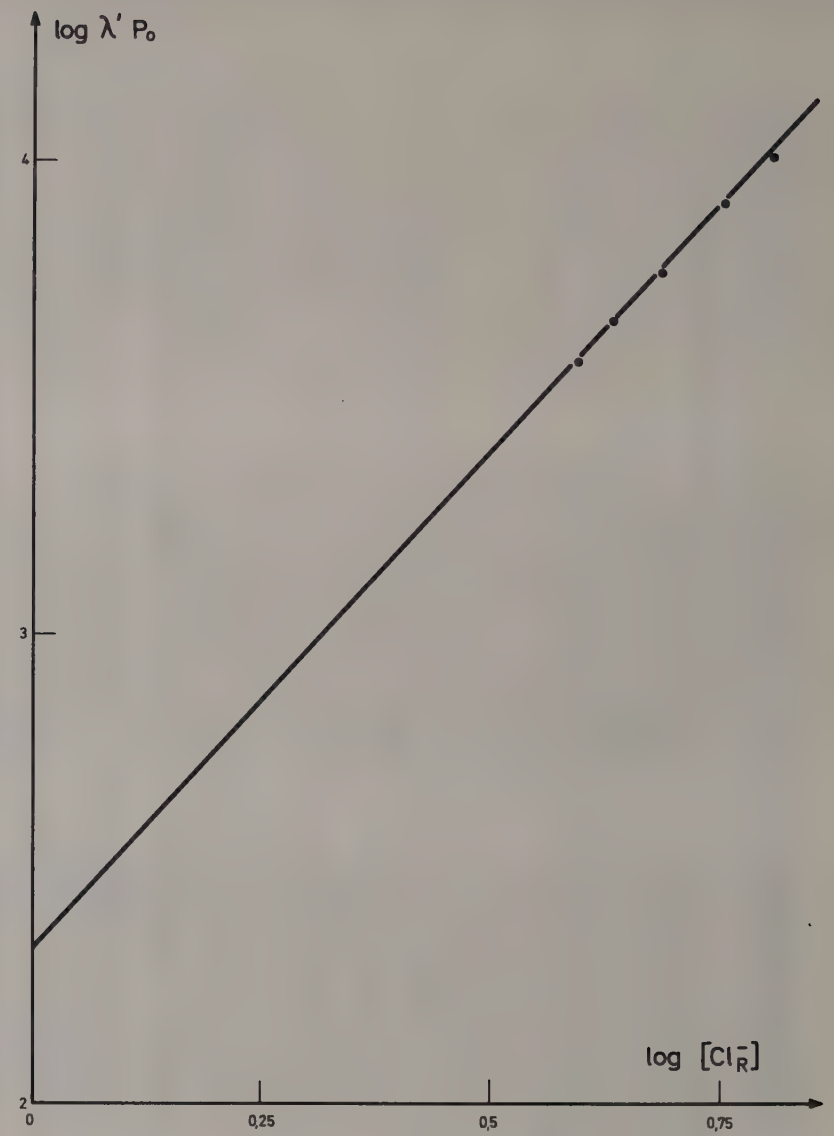


Fig. 33 - Variation de l'expression $\lambda' P_o$ avec la concentration des chlorures dans la résine.
Cas de solutions aqueuses de Cd (II) (résine sous forme chlorure)

Nous rappelons ici :

$$\lambda' P_o = K_2^{*'} + K_3^{*'} [Cl_R^-] + K_4^{*'} [Cl_R^-]^2 + \ldots.)$$

où $\lambda' = \dfrac{\alpha_{MX}}{\beta_2 [X_S^-]^2}$ et $\alpha_{MX} = 1 + \beta_1 [Cl_S^-] + \beta_2 [Cl_S^-]^2 + \ldots$

Les variations de $\log (\lambda' P_o)$ avec $\log [X_R^-]$ doivent permettre de tirer des conclusions sur la nature du complexe dans la résine.

Les variations de $\lambda' P_o$ avec $[Cl_R^-]$ pour les solutions aqueuses et les mélanges eau-méthanol sont données dans le tableau 15.

Pour interpréter nos résultats nous considérons successivement les cas où la fixation a été faite en solution aqueuse et dans les mélanges eau-méthanol.

2.2.1 - Interprétation des résultats en solution aqueuse

Nous avons étudié les variations de l'expression $\log \lambda' P_o$ avec $\log [Cl_R^-]$. Pour le calcul de λ' il est tenu compte si nécessaire de la dissociation de l'acide chlorhydrique en solution. La figure 33 montre que cette variation est linéaire. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminées par la méthode des moindres carrés sont respectivement égales à 2,11 et 2,33 $\pm$ 0,2. L'expression $\log \lambda' P_o$ varie linéairement avec $\log [Cl_R^-]^2$ et le complexe formé dans la résine est $CdCl_4^{2-}$. La constante d'échange K_4^* est égale à 230 $\pm$ 20. La méthode de calcul appliquée à la courbe obtenue par Kraus et Nelson donne pour la constante K_4^* la valeur 215 $\pm$ 20.

TABLEAU 15

Variation de log $\lambda' P_o$ avec $[Cl_R^-]$ dans les mélanges eau-méthanol

Cas du chlorure de cadmium

eau	$[Cl_S^-]$ M	0,1	0,24	0,48	0,96	1,44	1,98	2,88	3,6	4,8					
	$\lambda' P_o$	2 200	2 600	2 800	3 800	4 600	5 800	8 000	9 400	12 200					
	$[Cl_R^-]$me/g	3,48	3,53	3,63	3,94	4,24	4,76	5,66	6,34	7,97					
CH_3OH 30 °/.	$[Cl_S^-]$ M	0,02	0,04	0,1	0,48	0,72	1,2	1,45	1,8	2	3	3,6	4,3	5,3	
	$\lambda' P_o$	7 000	7 200	7 500	9 300	12 200	12 800	17 300	23 000	24 000	58 700	90 000	196 000	490 000	
	$[Cl_R^-]$me/g	3,46	3,47	3,48	3,62	3,76	4,18	4,43	4,76	4,97	6,03	6,63	7,97	9,16	
CH_3OH 50 °/.	$[Cl_S^-]$ M	0,04	0,06	0,1	0,24	0,48	0,72	1,2	2,4	3,6	4,8				
	$\lambda' P_o$	20 200	21 500	20 000	19 400	26 200	25 700	49 000	239 000	870 000	2 220 000				
	$[Cl_R^-]$me/g	3,46	3,46	3,48	3,50	3,62	3,80	4,20	5,37	6,70	8,40				
CH_3OH 70 °/.	$[Cl_S^-]$ M	0,022	0,04	0,06	0,1	0,2	0,48	0,72	1,2	2,4	2,88				
	$\lambda' P_o$	41 000	42 000	43 000	35 000	38 000	64 000	109 000	253 000	1550 000	3070 000				
	$[Cl_R^-]$me/g	3,46	3,46	3,47	3,48	3,51	3,63	3,84	4,28	5,52	6,00				

La méthode employée ne permettant pas d'obtenir des variations importantes de $[Cl_R^-]$, nous avons appliqué également celle utilisée par Fronaeus [52] et Waki [53] qui consiste à effectuer des échanges en présence d'une résine sous forme perchlorate. Les échanges sont effectués en présence d'acide chlorhydrique et la force ionique est maintenue égale à 3 par de l'acide perchlorique.

TABLEAU 16

Fixation de Cd(II) dans une résine anionique sous forme perchlorate : variation de $\log \lambda' P_o$ avec $\log [Cl_R^-]$

$[Cl_S^-]$ M	0,96	1,20	1,32	1,50	1,68	1,80	2,04	2,22	2,40	2,58
P_o	0,72	0,77	1,10	1,40	0,80	1,93	3,03	4,33	5,66	6,62
$\log \lambda' P_o$	0,24	0,31	0,48	0,62	0,40	0,80	1,04	1,22	1,43	1,45
$\log [Cl_R^-]$	-0,85	-0,74	-0,69	-0,68	-0,51	-0,51	-0,47	-0,35	-0,32	-0,21

Les ions Cl^- et Cd^{2+} sont dosés dans la résine après élution par du nitrate de sodium.

Les valeurs de $[Cl_R^-]$ restent faibles mais varient dans un rapport de 1 à 5.

Les valeurs de P_o, $\log \lambda' P_o$ et $\log [Cl_R^-]$ en fonction de $\log[Cl_S^-]$ sont indiquées dans le tableau 16.

La fonction $\log \lambda' P_o$ varie linéairement avec $\log [Cl_R^-]$. Les paramètres de la droite représentative sont calculés par la méthode des moindres carrés : pente $2,18 \pm 0,36$ et ordonnée à l'origine $1,96 \pm 0,16$.

Ce résultat confirme la présence du complexe $CdCl_4^{2-}$ dans la résine. La constante $K_4^{*'}$ est égale à 91 $\pm$ 30.

2.2.2 - Interprétation des résultats dans les mélanges eau-méthanol

Comme dans le cas de la fixation du chlorure de cadmium en solution aqueuse, nous avons étudié les variation de $\log \lambda' P_o$ avec $\log [Cl_R^-]$. Les résultats sont représentés figure 34.

Nous constatons que la courbe obtenue en présence de méthanol à 70 °/₀ est sensiblement une droite de pente 7,6 . Pour les échanges effectués dans les deux autres mélanges les variations de $\log \lambda' P_o$ avec $\log [Cl_R^-]$ ne sont pas linéaires et la courbe représentative de cette fonction présentent des pentes maximales de 4,3 (30 °/₀) et 7,5 (50 °/₀). Le complexe $CdCl_4^{2-}$ n'est pas prédominant à des concentrations élevées en acide chlorhydrique. Il est peu probable, étant donnée la coordinance maximale du cadmium égale à 4, que des complexes supérieurs existent, de toute façon ils ne pourraient expliquer la pente supérieure à 7 obtenue dans le méthanol à 70 °/₀.

Afin de tenter d'expliquer ces pentes élevées, nous avons envisagé la formation de composés acides $HCdCl_3$, H_2CdCl_4 , bien que leur existence dans des mélanges hydroalcooliques soit contestable. Néanmoins de tels composés ont été supposés par Marcus en solution aqueuse [49] et dans l'éthanol absolu [50].

Les équilibres entre résine et solution seraient :

$$Cd_S^{2+} + 2Cl_S^- + H_S^+ + Cl_S^- \rightleftarrows HCdCl_{3R} \qquad (16)$$

$$Cd_S^{2+} + 2Cl_S^- + 2H_S^+ + 2Cl_S^- \rightleftarrows H_2CdCl_{4R} \qquad (17)$$

Si les complexes $CdCl_4^{2-}$, $HCdCl_3$ et H_2CdCl_4 coexistent dans la résine, nous pouvons écrire en désignant par K_{1H} et K_{2H} les constantes respectives des équilibres (16) et (17) :

$$\lambda' P_o = K_4^{*'} [Cl_R^-]^2 + K_{1H}^{*'} [H_S^+] [Cl_S^-] + K_{2H}^{*'} [H_S^+]^2 [Cl_S^-]^2$$

Or $$[H_S^+] = [Cl_S^-]$$

d'où

$$\lambda' P_o = K_4^{*'} [Cl_R^-]^2 + K_{1H}^{*'} [Cl_S^-]^2 + K_{2H}^{*'} [Cl_S^-]^4$$

ou encore :

$$\Delta = \lambda' P_o - K_4^{*'} [Cl_R^-]^2 = K_{1H}^{*'} [Cl_S^-]^2 + K_{2H}^{*'} [Cl_S^-]^4 \qquad (18)$$

Les variations de log Δ avec log $[Cl_S^-]$ peuvent donner des renseignements sur la prédominance des composés $HCdCl_3$ ou H_2CdCl_4 dans la résine.

Si les composés $HCdCl_3$ ou H_2CdCl_4 existent seuls, les courbes log Δ = f (log $[Cl_S^-]$) seront des droites de pentes respectives 2 et 4.

La constante $K_4^{*'}$ est égale à l'expression $\frac{\lambda' P_o}{[Cl_R^-]^2}$ pour les faibles concentrations de $[Cl_S^-]$. Nous l'avons calculée dans le cas de solutions aqueuses et de mélanges eau-méthanol.

Les résultats sont donnés dans le tableau 17.

Les constantes $K_4^{*'}$ ayant été déterminées, nous calculerons $K_4^{*'}[Cl_R^-]^2$ puis Δ et nous étudierons les variations de log Δ avec log$[Cl_S^-]$. Pour le calcul de $[Cl_S^-]$ nous avons tenu compte de la dissociation de l'acide chlorhydrique. Ces valeurs sont données dans le tableau 18 et représentées sur la figure 35.

TABLEAU 17

Valeurs des constantes $K_4^{*'}$ en solution aqueuse et dans les mélanges eau-méthanol

% CH_3OH	0	30	50	70
$K_4^{*'}$	230 $\pm$ 20	630 $\pm$ 60	1 675 $\pm$ 150	3 300 $\pm$ 200

TABLEAU 18

Variation de Δ en fonction de $[Cl_S^-]$ dans les mélanges eau-méthanol

30 % CH_3OH	$[Cl_S^-]$ M	1,45	1,8	1,6	3	3,6	4,3	5,3
	Δ	4 900	8 790	8 460	35 800	62 500	156 000	437 000
50 % CH_3OH	$[Cl_S^-]$ M	1,2	2,4	3,6		4,3		
	Δ	19400	220 000	840 000		2180 000		
70 % CH_3OH	$[Cl_S^-]$ M	0,48	0,72		1,2	2,4		2,88
	Δ	20800	60 000		193 000	1 450 000		2 950 000

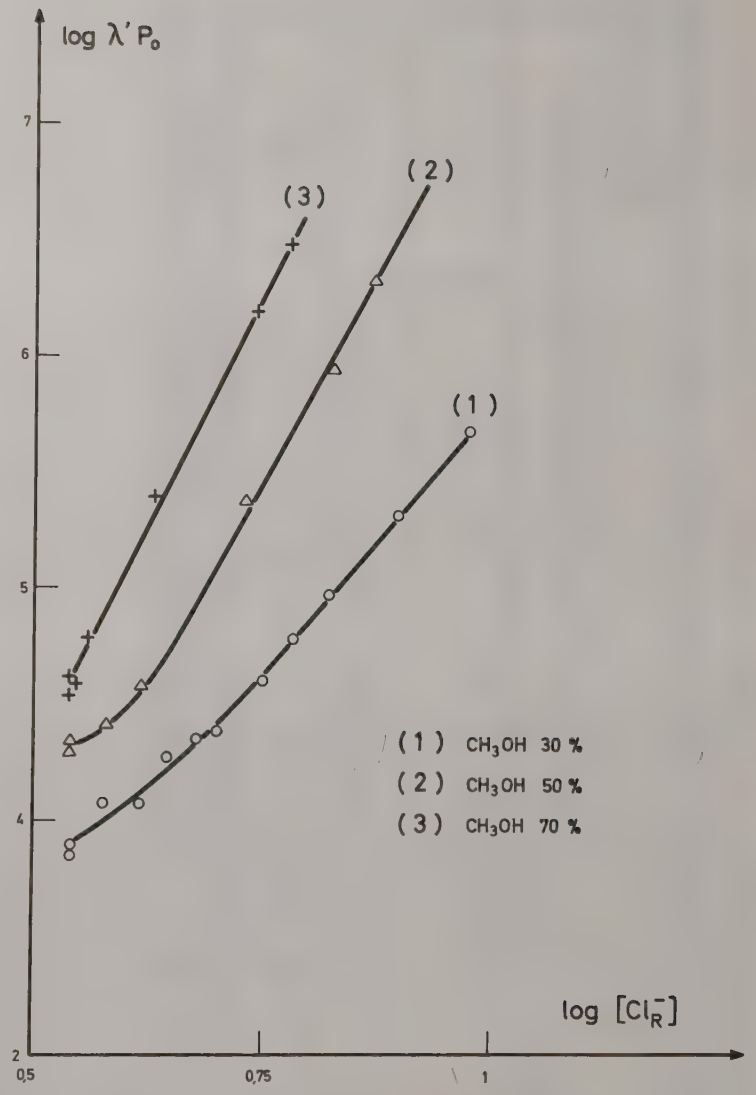


Fig. 34 - Variation du logarithme de l'expression $\lambda' P_o$ avec le logarithme de la concentration des chlorures dans la résine

Cas de Cd (II) dans les mélanges eau-méthanol

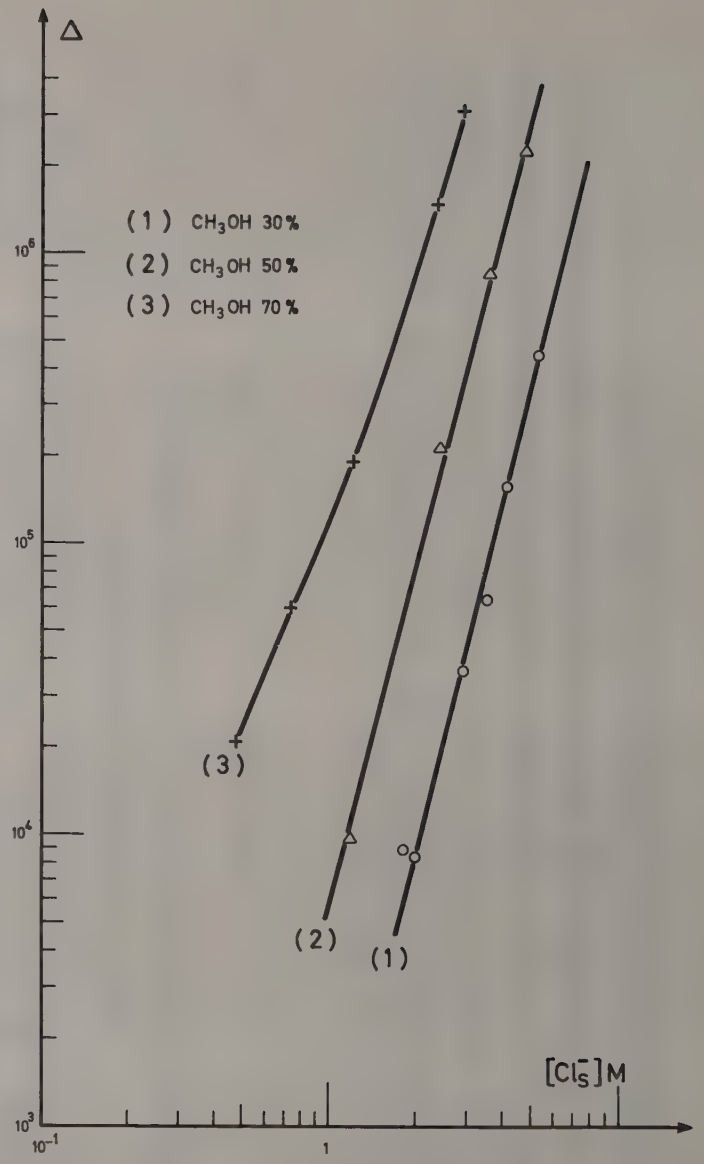


Fig. 35 - Variation du logarithme de l'expression Δ en fonction du logarithme de la concentration de $[Cl^-_S]$

Cas du cadmium dans les mélanges eau-méthanol

Les courbes $\log \Delta = f(\log [Cl_S^-])$ sont des droites de pente 4 pour les mélanges à 30 °/₀ et 50 °/₀ de méthanol. Le composé H_2CdCl_4 est donc prédominant dans la résine pour des concentrations de $[Cl_S^-]$ respectivement supérieures à 2 M et 1 M. Dans le mélange à 70 °/₀ de méthanol, les variations de $\log \Delta$ avec $\log [Cl_S^-]$ ne sont pas linéaires, mais à des concentrations de $[Cl_S^-]$ supérieures à 1,2 M la courbe présente une partie linéaire de pente voisine de 4 . On peut penser à l'existence du composé $HCdCl_3$ pour des concentrations de $[Cl_S^-]$ comprises entre 0,5 M et 2 M. Il est aussi possible que l'hypothèse faite sur l'égalité des coefficients de dissociation de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse et dans des mélanges hydroalcooliques ne soit pas valable dans ce milieu de constante diélectrique voisine de 50. Nous ne pouvons conclure avec certitude à l'existence du composé $HCdCl_3$.

Les valeurs de la constante $\log K_{2H}^{*'}$ sont égales à $\log \Delta$ pour $[Cl_S^-] = 1$ M.

Les résultats sont donnés dans le tableau 20.

TABLEAU 20

°/₀ CH_3OH	$K_4^{*'}$	$K_{2H}^{*'}$
0	230	
30	630	500
50	1 675	5 500
70	3 300	~ 40 000

Afin de prévoir les valeurs des constantes $K_4^{*'}$ et $K_{2H}^{*'}$ dans d'autres mélanges eau-méthanol, nous avons représenté sur la figure 36 les variations avec $1/\epsilon$. La prévision dans les mélanges variés eau-méthanol est désormais possible. En effet les relations établies dans le Chapitre II permettent le calcul des constantes β_i des complexes chlorure du cadmium à toutes forces ioniques dans les mélanges eau-méthanol.

Sur la figure 37 nous avons représenté les courbes calculées $\log P_o = f \log ([HCl_S])$ dans divers mélanges eau-méthanol. Nous avons fait figurer des courbes expérimentales pour les mélanges étudiés. Les écarts observés sur la valeur de P_o n'excèdent pas 5 °/₀ pour les milieux à 50 °/₀ de méthanol. Ils atteignent 20 °/₀ lorsque les concentrations de $[HCl_S]$ sont comprises entre 0,4 M et 1 M dans le cas du méthanol à 30 °/₀. Ces écarts sont dus à l'incertitude sur les valeurs de $K_4^{*'}$ ou de β_i . Cependant, étant donnée la complexité des équilibres en solution et dans la résine, nous pouvons considérer que les valeurs des constantes d'échange permettent l'interprétation des courbes expérimentales.

2.3 - Etude de la fixation du chlorure de cadmium dans un mélange eau-isopropanol

Nous nous proposons ici d'interpréter la courbe $P_o = f([HCl_S])$ déterminée par Fritz et Pietrzyk dans l'isopropanol à 55 °/₀.

Comme pour les mélanges eau-méthanol nous étudierons les variations de $\log \lambda' P_o$ avec $\log [Cl_R^-]$ et $\log [Cl_S^-]$.

- Nous supposerons que les variations de $[Cl_R^-]$ en fonction de $[Cl_S^-]$ sont identiques à celles déterminées dans le méthanol à 70 °/₀, les deux milieux ayant des constantes diélectriques voisines.

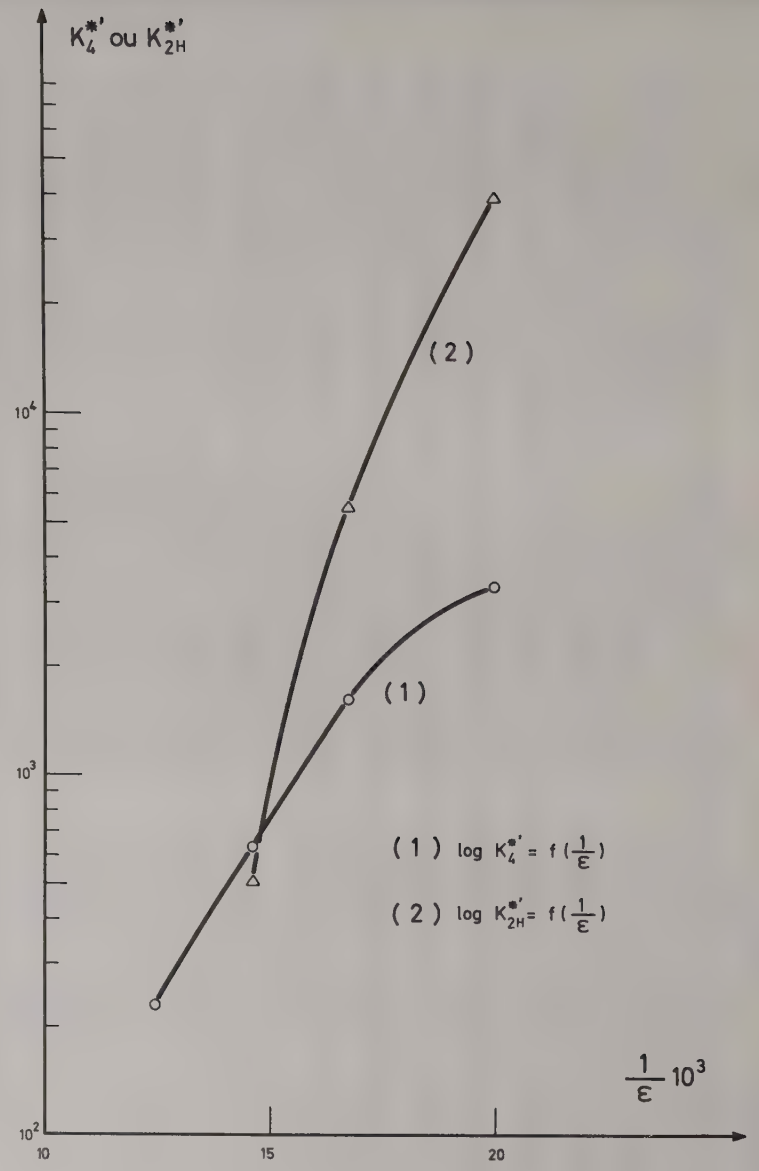


Fig. 36 - Variation du logarithme des constantes d'échange du chlorure de cadmium avec l'inverse de la constante diélectrique dans des mélanges eau-méthanol

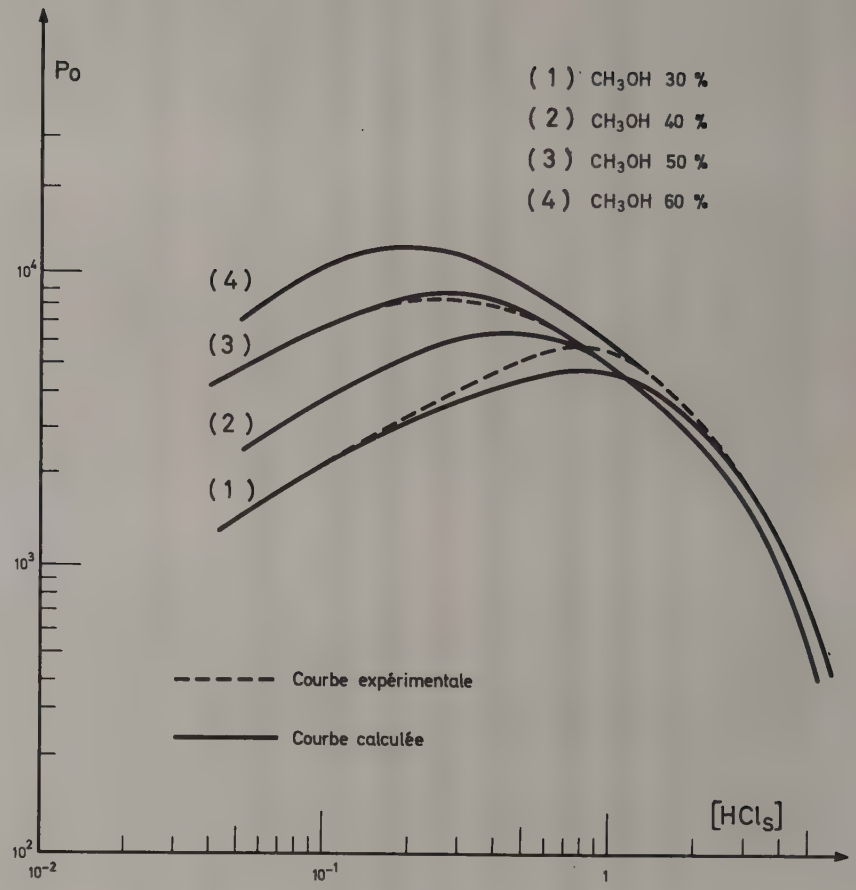


Fig. 37 - Variation du logarithme du coefficient limite de partage en fonction du logarithme de la concentration d'acide chlorhydrique en solution dans des mélanges eau-méthanol

- Nous appliquerons pour le calcul de β_i les relations $\log \beta_i = f(I, 1/\varepsilon)$ établies dans les mélanges eau-méthanol.

Les valeurs de $[Cl_R^-]$, P_o, λ' et $\lambda' P_o$ en fonction de $[HCl_S]$ sont données dans le tableau 21.

Les conclusions que l'on peut en tirer sont les mêmes que celles de l'étude des mélanges eau-méthanol : $\lambda' P_o$ varie peu pour les faibles concentrations en $[HCl_S]$ et augmentent très fortement ensuite, ce qui indique la présence des mêmes complexes dans la résine.

Les valeurs estimées des constantes d'échange sont les suivantes :

$$K_4^{*'} = 1\,150 \qquad K_{2H}^{*'} \sim 15\,000$$

TABLEAU 21

Variation de $\lambda' P_o$ avec $[HCl_S]$ dans un mélange eau-isopropanol à 55 °/o

$[HCl_S]$ M	$[Cl_R^-]$ me/g	P_o	λ'	$\lambda' P_o$
0,05	3,46	4 000	2,75	11 000
0,1	3,48	5 100	2,5	13 000
0,2	3,51	4 900	3,0	14 400
0,4	3,60	3 300	6,4	21 000
0,5	3,66	2 800	9,0	25 000
0,75	3,86	1 750	20	34 800
1	4,08	1 220	40	49 400
1,5	4,61	800	142	113 000
2	5,11	570	434	247 000
2,5	5,62	430	1 220	527 000
3	6,12	320	3 270	1 050 000
3,5	6,62	270	8 300	2 250 000

3 - Etude des courbes de partage $[Cd(II)_R] = f([Cd(II)_S])$

Deux courbes de partage ont été déterminées dans un mélange eau-méthanol à 50 °/₀ et pour des concentrations en $[Cl_S^-]$ respectivement égales à 3.10^{-2} M et 3,6 M. Les résultats sont représentés figure 38.

- Pour une concentration de chlorure égale à 3.10^{-2} M la résine est saturée dès que la concentration du cadmium en solution atteint 7.10^{-2} M. La concentration du cadmium dans la résine est alors égale à 1,8 milliéquivalent par gramme soit environ la demi-capacité de la résine. Ce résultat est identique à celui obtenu par Trémillon [51] en milieu aqueux. Il confirme la présence de $CdCl_4^{2-}$ dans la résine.

La concentration du cadmium dans la résine augmente avec celle de $[Cl_S^-]$. Pour $[Cl_S^-] = 3,6$ M elle atteint 2,58 milliéquivalents par gramme de résine. La courbe $[Cd(II)_R] = f([Cd(II)_S])$ ne présente pas de palier de saturation et il ne nous a pas été possible de tirer des renseignements sur les complexes fixés dans la résine.

4 - Conclusion

L'équation théorique établie au Chapitre I nous a permis l'interprétation de la courbe $P_o = f([HCl_S])$ en solution aqueuse dans un domaine de concentration en acide chlorhydrique inférieur à 5,3 M. Le complexe identifié dans la résine est $CdCl_4^{2-}$. L'interprétation de cette courbe dans les mélanges eau-méthanol nous a conduit à supposer la formation dans la résine du composé H_2CdCl_4 à des concentrations élevées de $[HCl_S]$. Des conclusions identiques sur la nature des complexes fixés dans la résine ont été tirées de l'interprétation d'une courbe $P_o = f([HCl_S])$ pour un mélange eau-isopropanol à 55 °/₀ .

Les constantes d'échange ont été déterminées pour les mélanges eau-méthanol étudiés. Elles augmentent notablement avec le pourcentage d'alcool. L'étude de leurs variations avec l'inverse de la constante diélectrique et la détermination des complexes chlorure en solution ont permis de prévoir l'allure des courbes $P_o = f([HCl_S])$ dans d'autres mélanges eau-méthanol.

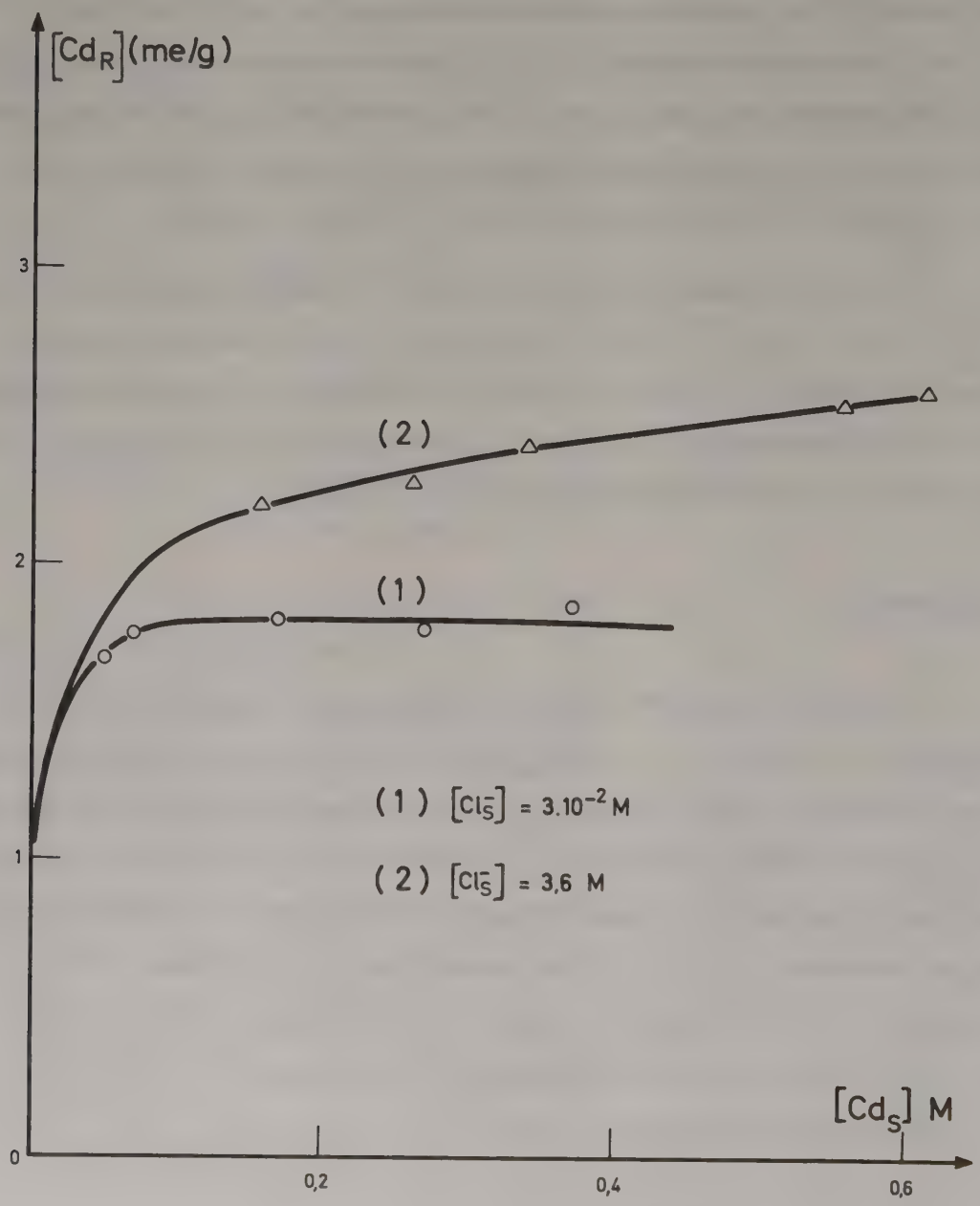


Fig. 38 - Courbes de partage $[Cd_R] = f([Cd_S])$ du cadmium (II) dans un mélange eau-méthanol à 50 %

CONCLUSION GENERALE

Les courbes représentatives des coefficients-limites de partage P_o entre une résine échangeuse d'ions et une solution de complexes métalliques dans des mélanges eaux-alcools ont, de même qu'en solution aqueuse, des formes qui dépendent de la stabilité des complexes en solution. Si les seuls complexes cationiques sont stables, le coefficient de partage croît notablement avec la concentration du complexant en solution $[X_S^-]$, et n'atteint des valeurs notables que pour des milieux très concentrés en $[X_S^-]$. Si les complexes cationiques, neutre et anioniques coexistent,les courbes ont une forme en cloche classique et le coefficient de partage est maximum si le complexe non chargé prédomine en solution. Si la concentration du solvant augmente,la valeur maximale de P_o est atteinte pour des concentrations de plus en plus faibles du complexant en solution.

Nous avons établi des relations entre le coefficient-limite de partage et la concentration du complexant en solution pour les deux cas considérés ; nous avons montré que leur interprétation était possible dans des domaines très étendus de concentration du complexant en solution. Les facteurs dont dépend le coefficient de partage sont nombreux ; l'étude de leur variation en fonction de $[X_S^-]$ nécessite de nombreuses déterminations.

Si l'on a pour but l'étude de la fixation de complexes métalliques dans des mélanges eau-solvant, il est nécessaire de connaître pour chaque mélange et pour toute concentration de $[X_S^-]$:

- la concentration du complexant dans la résine,
- les valeurs des constantes en solution,
- éventuellement le coefficient de dissociation du complexant en solution.

Peu de constantes de complexes sont connues pour des forces ioniques variées en solution aqueuse et moins encore dans des mélanges eau-solvant. Nous avons montré qu'il était possible à partir des déterminations expérimentales dans quelques mélanges eau-solvant, d'établir des relations qui permettent leur calcul dans d'autres mélanges. Ces relations sont valables dans le cas des composés ioniques ; nous les avons vérifiées en particulier pour les complexes chlorure d'uranyle (VI) et chlorure de cadmium dans des mélanges eau-alcool.

L'interprétation des courbes $P_o = f[X_S^-]$ est simplifiée lorsque le complexant est un sel alcalin d'acide fort. Dans ce cas les solutions concentrées sont complètement dissociées et la concentration de $[X_S^-]$ est égale à celle du complexant. Lorsque la fixation est effectuée en présence d'acide fort (HNO_3-HCl) la dissociation de solutions concentrées n'est pas totale et le coefficient α doit être connu. Nous n'avons pas envisagé le cas où le complexant n'est que partiellement dissocié (acétate, borate, citrate ...) ; pourtant si la concentration de l'anion libre est connue, la méthode décrite est vraisemblablement applicable.

Tous les facteurs dont dépend le coefficient de partage ayant été déterminés, les équilibres entre la résine et la solution peuvent être envisagés même dans le cas peu favorable où les complexes en solution et dans la résine ne sont pas uniques, comme nous l'avons vu dans une étude sur la fixation du chlorure de cadmium dans des mélanges eau-méthanol.

La variation des constantes d'échange d'ions avec la constante diélectrique de mélanges eau-alcool, permet la prévision des courbes $P_o = f([X_S^-])$ ou $P_o = f([HX_S])$ dans des mélanges de composition variée. Il est possible que ces prévisions soient valables pour d'autres mélanges hydroalcooliques. Nous avons montré en effet que les variations de la constante d'échange du chlorure d'uranyle avec ε, étaient identiques pour le méthanol et l'éthanol.

Si la méthode proposée donne des renseignements sur les équilibres entre résine et solution et permet la détermination des constantes d'échange d'ions, elle ne saurait cependant être employée pour la prévision des courbes dans des mélanges eau-solvant. Il est en effet plus rapide de déterminer expérimentalement ces courbes, que d'étudier l'influence de la concentration du complexant en solution sur les différents facteurs dont dépend le coefficient de partage.

A N N E X E S

ANNEXE I

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES COMPLEXES CHLORURE DE L'URANIUM VI

1 - Introduction

La méthode des variations continues a été appliquée par Hefley [17] pour la détermination des constantes des complexes chlorure de l'uranium dans l'eau et dans les mélanges eau-éthanol. La faible stabilité de ces complexes rend difficile une mesure précise du coefficient d'extinction molaire et par voie de conséquence une détermination précise de la constante de formation de ces complexes. Les méthodes utilisée par Bâle, Davies, Morgans [12], par Newton et Arcand [54], par Ahrland [55], présentent toutes des difficultés d'application pour l'étude de complexes peu stables et de faible coefficient d'extinction molaire. La première consiste à mesurer de très faibles différences d'absorbance ; dans la deuxième, le calcul du coefficient d'extinction molaire se fait graphiquement par extrapolation pour la valeur zéro de la variable d'une fonction qui présente au voisinage de l'origine une pente très grande, dans la troisième la formation d'un seul complexe doit être démontrée par une autre méthode. Nous avons choisi une méthode inspirée de celle de Yatsimirskii et Vasil'ev [56] que nous allons décrire maintenant.

2 - Principe de la méthode spectrophotométrique

Soit un ion métallique M^{2+} donnant avec l'ion X^- des complexes MX^+, MX_2, ..., MX_i^{2-i} de constantes globales de formation :

$$\beta_i = \frac{[MX_i^{2-i}]}{[X^-]^i [M^{2+}]}$$

Posons :

$$\alpha_{MX} = \frac{C_o}{[M^{2+}]} = \frac{[M^{2+}] + [MX^+] + \ldots [MX_i^{-i+2}]}{[M^{2+}]} =$$

$$1 + [X^-]\beta_1 + [X^-]^2 \beta_2 + \ldots [X^-]^i \beta_i$$

(19)

C_o représente la concentration totale de l'ion métallique.

En l'absence de complexant, l'absorbance A de la solution de M à la concentration C_o est,dans une cuve de 1 cm d'épaisseur :

$$A_o = \varepsilon_o C_o \qquad (\varepsilon_o : \text{coefficient d'extinction molaire de } M^{2+})$$

En présence de complexant l'absorbance de la solution A est alors égale à :

$$A = \varepsilon_o [M^{2+}] + \varepsilon_1 [MX^+] + \ldots + \varepsilon_i [MX_i^{-i+2}]$$

où ε_1 , $\varepsilon_2 \ldots \varepsilon_i$ sont les coefficients d'extinction molaire respectifs de MX^+ , MX_2, ... MX_i^{-i+2}.

Si l'absorbance des solutions est mesurée par rapport à un blanc contenant M^{2+} à la concentration C_o nous avons :

$$\Delta A = A - A_o = \varepsilon_o [M^{2+}] + \varepsilon_1 [MX^+] + \ldots + \varepsilon_i MX_i^{-i+2} - \varepsilon_o C_o$$

D'où

$$\Delta A = (\varepsilon_1 - \varepsilon_o) [MX^+] + (\varepsilon_2 - \varepsilon_o) [MX_2] + \ldots + (\varepsilon_i - \varepsilon_o) [MX_i^{-i+2}] \quad (20)$$

En combinant les relations (19) et (20) nous pouvons écrire :

$$\Delta A = [(\varepsilon_1 - \varepsilon_o) [X^-] \beta_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_o) [X^-]^2 \beta_2 + \ldots + (\varepsilon_i - \varepsilon_o) [X^-]^i \beta_i] \frac{C_o}{\alpha_{MX}}$$

Nous avons enfin :

$$\frac{C_o}{\Delta A} = \frac{1 + [X^-] \beta_1 + [X^-]^2 \beta_2 + \ldots + [X^-]^i \beta_i}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_o) [X^-] \beta_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_o) [X^-]^2 \beta_2 + \ldots + (\varepsilon_i - \varepsilon_o) [X^-]^i \beta_i}$$

En divisant les deux polynômes et en nous limitant à la formation de deux complexes nous pouvons écrire :

$$y = \frac{C_o}{\Delta A} = \frac{1}{\beta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_o)} x + \frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o} \left[1 + \frac{\beta_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_o)}{\beta_1^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_o)} \right] + \frac{a}{x} + \frac{\lambda a}{x^2} + \frac{\lambda^2 a}{x^3} + \ldots \quad (21)$$

Avec $x = \frac{1}{[X^-]}$, $a = \frac{1 - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_o}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o} + \frac{\beta_2}{\beta_1^2} \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_o}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o} \right)^2}{\frac{\beta_1}{\beta_2} (\varepsilon_1 - \varepsilon_o)}$

$$\lambda = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_o}{\frac{\beta_1}{\beta_2} (\varepsilon_1 - \varepsilon_o)}$$

On démontre que pour x grand, c'est-à-dire $[X^-]$ petit, la courbe tend vers une droite asymptote d'équation :

$$y = \frac{1}{\beta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_o)} x + \frac{1}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_o)} \left[1 - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_o}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o} \frac{\beta_2}{\beta_1^2} \right] \quad (22)$$

Dans le cas d'un seul complexe on doit obtenir une droite d'équation (figure 39 courbe 1) :

$$y = \frac{1}{\beta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_o)} \frac{1}{[X^-]} + \frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o} \quad (23)$$

Si les variations de $\frac{C_o}{\Delta A} = f(1/[X_S^-])$ sont linéaires, on ne peut cependant affirmer qu'il n'y a formation que d'un seul complexe. Ainsi dans le cas particulier où a = 0 (relation 21) on obtient une droite de pente $\frac{1}{\beta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_o)}$ (Figure 39, courbe 3).

On a dans ce cas la relation :

$$\frac{\beta_2}{\beta_1^2} \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_o}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o}\right)^2 - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_o}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o} + 1 = 0$$

La condition suffisante de l'existence d'un complexe est la présence d'un point isobestique. Si seuls les deux complexes 1 et 2 sont présents, la détermination de leurs constantes est possible sous certaines conditions : il faut trouver une longueur d'onde pour laquelle on ait :

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_o \ll \varepsilon_1 - \varepsilon_o$$

Le complexe 1 doit être beaucoup plus stable que le complexe 2. (figure 39, courbe 2).

Dans ce cas la pente et l'ordonnée à l'origine de l'asymptote permettent le calcul de $1/(\varepsilon_1 - \varepsilon_o)$ et β_1 . L'écart z entre la courbe et l'asymptote (figure 39, courbe 4), mesuré parallèlement à l'axe $\frac{C_o}{\Delta A}$ pour les faibles valeurs de $1 / [X_S^-]$ est alors donné par la relation :

$$z = \frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o} [X_S^-] \frac{\beta_2}{\beta_1} \qquad (24)$$

Nous désignerons par la suite $\Delta\varepsilon_i$ l'expression :

$$\varepsilon_i - \varepsilon_o$$

3 - Etude expérimentale et exploitation des résultats

Elle consiste à mesurer l'absorbance, de divers mélanges eau-méthanol contenant :

- de l'acide perchlorique (0,05 M ou 0,1 M) afin d'éviter la précipitation des ions basiques de l'uranium,
- du perchlorate d'uranyle à la concentration C_o ($0,04\ M < C_o < 0,48\ M$),
- du chlorure de lithium en concentrations variables et calculées de façon à maintenir constante la force ionique de la solution.

Les mesures des absorbances sont déterminées par rapport à un "blanc" comprenant du perchlorate d'uranyle à la concentration C_o et du perchlorate de lithium en concentration calculée telle que les forces ioniques du blanc et des solutions soient identiques.

L'étude a été faite à des forces ioniques variées pour des solutions aqueuses et des mélanges eau-méthanol à 30, 50, 70 et 90 °/₀.

Les absorbances ont été mesurées à la longueur d'onde des maxima.

- Détermination des constantes de complexe chlorure de l'uranium

Les figures 41, 42, 43, 44, 45, 46, représentent les variations de $\frac{C_o}{\Delta A}$ en fonction de $\frac{1}{[Cl_S^-]}$. Compte tenu des erreurs sur les valeurs des absorbances qui peuvent être importantes en particulier lorsque $[Cl_S^-]$ est petit (les absorbances sont dans ce cas très faibles), nous pouvons confondre ces courbes avec des droites. Deux exceptions cependant dans le cas du méthanol à 90 °/₀ pour $I = 1,17$ et $I = 1,52$ à la longueur d'onde de 410 nm.

Un faisceau isobestique tracé pour une concentration en uranium

TABLEAU 21

Valeurs des constantes de formation du complexe UO_2Cl^+ dans les mélanges eau-méthanol

°/o CH_3OH	I	λ nm	a	b	$\Delta \varepsilon_1$	β_1	Intervalle de confiance de β_1
0	2,49	414	0,66	0,254	3,6	0,42	0,44 ± 0,05
		424	0,34	0,141	7,1	0,42	
		434	0,29	0,129	7,7	0,44	
		456	0,40	0,195	5,1	0,48	
		474	0,52	0,228	4,4	0,43	
	3,53	414	0,42	0,228	4,4	0,52	0,63 ± 0,14
		424	0,21	0,112	8,9	0,55	
		434	0,18	0,112	8,9	0,62	
		456	0,23	0,175	5,7	0,75	
		474	0,30	0,211	4,7	0,71	
	4,26	414	0,24	0,228	4,4	0,96	0,89 ± 0,09
		424	0,13	0,111	8,6	0,90	
		434	0,12	0,111	9,0	0,93	
		456	0,17	0,150	6,6	0,88	
		474	0,24	0,184	5,4	0,76	
30	1,37	424	0,25	0,145	6,9	0,54	0,55 ± 0,04
		434	0,23	0,120	8,3	0,53	
		456	0,31	0,182	5,5	0,58	
		474	0,41	0,226	4,5	0,53	
	2,36	414	0,280	0,236	4,2	0,85	0,90 ± 0,10
		424	0,158	0,126	8,0	0,79	
		434	0,127	0,116	8,6	0,91	
		456	0,165	0,160	6,3	0,99	
		474	0,220	0,213	4,7	0,96	
	2,90	414	0,215	0,242	4,1	1,12	1,02 ± 0,09
		424	0,126	0,106	9,3	0,84	
		434	0,109	0,108	9,2	0,90	
		456	0,156	0,160	6,2	1,03	
		474	0,177	0,200	5	1,13	
	3,43	414	0,170	0,220	4,5	1,30	1,31 ± 0,07
		424	0,087	0,106	9,4	1,22	
		434	0,081	0,106	9,4	1,31	
		456	0,121	0,160	6,2	1,32	
		474	0,143	0,196	5,1	1,37	

TABLEAU 21 (suite)

%CH_3OH	I	λ mn	a	b	$\Delta\epsilon_1$	β_1	Intervalle de confiance de β_1
50	1,39	414	0,244	0,236	4,2	0,91	1,00 ± 0,06
		424	0,132	0,137	7,3	1,04	
		434	0,113	0,115	8,7	1,02	
		456	0,156	0,158	6,3	1,01	
		474	0,210	0,209	4,8	1,00	
	2,36	414	0,174	0,221	4,5	1,26	1,30 ± 0,15
		424	0,080	0,110	9,1	1,39	
		434	0,076	0,107	9,3	1,41	
		456	0,122	0,163	6,1	1,33	
		474	0,157	0,175	5,7	1,11	
	3,28	414	0,098	0,192	4,2	1,96	2,27 ± 0,25
		424	0,045	0,100	10,0	2,22	
		434	0,042	0,100	10,0	2,32	
		456	0,067	0,159	6,3	2,32	
		474	0,078	0,196	5,1	2,50	
70	1,21	414	0,099	0,210	4,8	2,1	2,25 ± 0,50
		424	0,046	0,114	8,8	2,5	
		434	0,047	0,098	10,1	2,1	
		456	0,065	0,150	6,7	2,3	
		474	0,078	0,174	5,7	2,3	
	1,95	414	0,073	0,200	4,5	2,7	2,8 ± 0,3
		424	0,037	0,098	8,8	2,6	
		434	0,033	0,098	10,2	3,0	
		456	0,053	0,151	6,6	2,8	
		474	0,058	0,178	5,6	3,1	
	2,8	456	0,0337	0,151	6,6	4,5	4,6 ± 1,2
		474	0,0375	0,175	5,7	4,7	
90	0,67	410	0,0135	0,125	8,0	9,2	8,1 ± 1
		424	0,0105	0,077	13,0	7,5	
		436	0,0112	0,080	12,5	7,1	
		460	0,0136	0,119	8,4	8,7	
		476	0,0201	0,159	6,3	7,9	
	1,17	424	0,0089	0,080	12,5	9,0	8,6 ± 0,7
		436	0,0090	0,080	12,5	8,9	
		460	0,0137	0,110	9,1	8,0	
		476	0,0174	0,151	6,6	8,7	
	1,52	424	0,0061	0,079	12,6	13	12,4 ± 3,2
		436	0,0064	0,078	12,8	12	
		460	0,0097	0,108	9,3	11	
		476	0,0105	0,142	7,0	13,5	

égale à 4.10^{-2} M (figure 40) ne révèle pas l'existence d'un point isobestique. Cependant les courbes représentatives de la fonction $\frac{C_o}{\Delta A} = f[\frac{1}{[X_S^-]}]$ étant linéaires à plusieurs longueurs d'onde, en solution aqueuse et pour les mélanges à 30, 50 et 70 °/₀ de méthanol, nous pouvons admettre dans ces milieux la formation du seul complexe UO_2Cl^+.

La pente a et l'ordonnée à l'origine b de ces droites obtenues par la méthode des moindres carrés permettent le calcul de $\frac{1}{\Delta \varepsilon_1}$ et $\frac{1}{\Delta \varepsilon_1 \beta_1}$; le rapport $\frac{b}{a}$ est égal à la constante de formation β_1 . Les valeurs a, b, β_1 et $\Delta \varepsilon_1$ sont données dans le tableau 21 ainsi que l'intervalle de confiance au niveau 95 °/₀ de la constante β_1.

Les calculs statistiques (voir Annexe III) ont montré que le coefficient d'extinction molaire $\Delta \varepsilon_1$, aux longueurs d'onde étudiées était indépendant du pourcentage d'alcool et de la force ionique.

Sa valeur moyenne et son intervalle de confiance au niveau de 95 °/₀ sont donnés dans le tableau 22.

TABLEAU 22

Valeur du coefficient d'extinction molaire de UO_2Cl^+ à diverses longueurs d'onde

λ nm	414	424	434	456	474
$\Delta \varepsilon_1$	4,4 ± 0,3	9,2 ± 1,3	9,2 ± 0,6	6,2 ± 0,3	5,1 ± 0,3

Nous avons essayé d'estimer la constante β_2 dans le mélange eau-méthanol à 90 °/₀ et pour I = 1,17 en appliquant la théorie exposée plus haut dans le cas de formation des complexes 1 et 2 .

La pente et l'ordonnée à l'origine de l'asymptote permettent le calcul de β_1 et $1/\Delta\varepsilon_1$- ; de la valeur de z , distance entre la courbe et l'asymptote (voir courbe 39) pour $[Cl^-] = 1$ M, nous avons tiré β_2 .

Les valeurs trouvées sont les suivantes :

$$\beta_1 = 8 \qquad \beta_2 = 10$$

$$\Delta\varepsilon_1 = 8,9 \qquad \Delta\varepsilon_2 = 6,2$$

La valeur obtenue pour la constante β_1 est en accord avec celle que nous avons calculée à d'autres longueurs d'onde. β_2 n'est théoriquement calculable que si l'on a :

$$\Delta\varepsilon_2 << \Delta\varepsilon_1$$

Cette condition n'est pas remplie et le résultat n'est qu'approximatif. La détermination de β_2 pour I = 1,52 n'a pas été possible à cause de l'incertitude sur les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'asymptote.

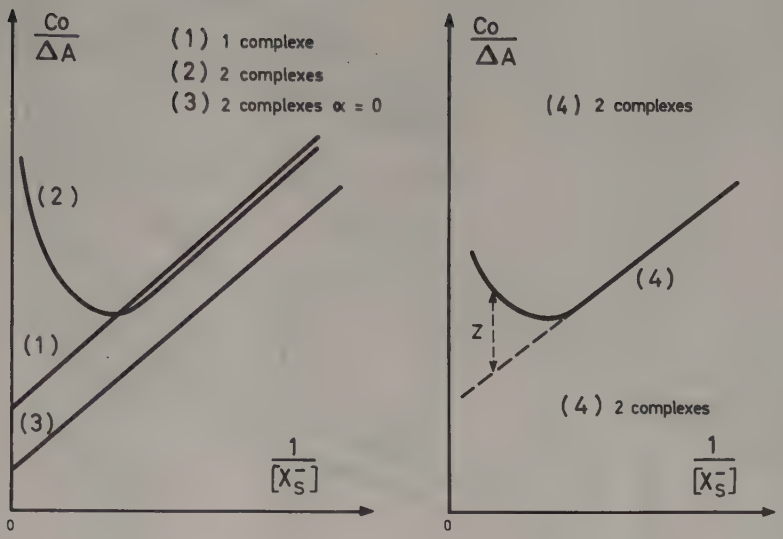


Fig. 39 - Spectrophotométrie des complexes d'éléments métalliques

Allure des courbes $\frac{Co}{\Delta A} = f\left(\frac{1}{[X_S^-]}\right)$ suivant la stabilité des complexes en solution

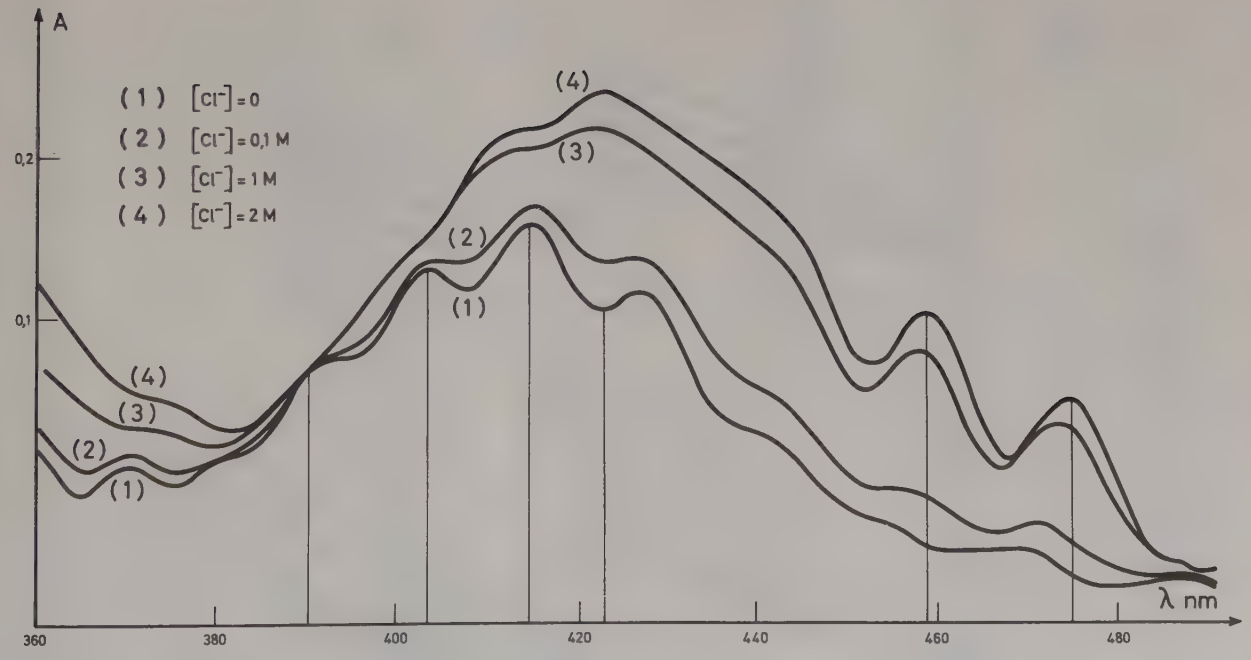


Fig. 40 - Spectres d'absorption de l'ion UO_2^{2+} et des complexes chlorure de l'uranium (VI) dans le méthanol à 50 % $[C_o\ U(VI) = 4.10^{-2}\ M]$

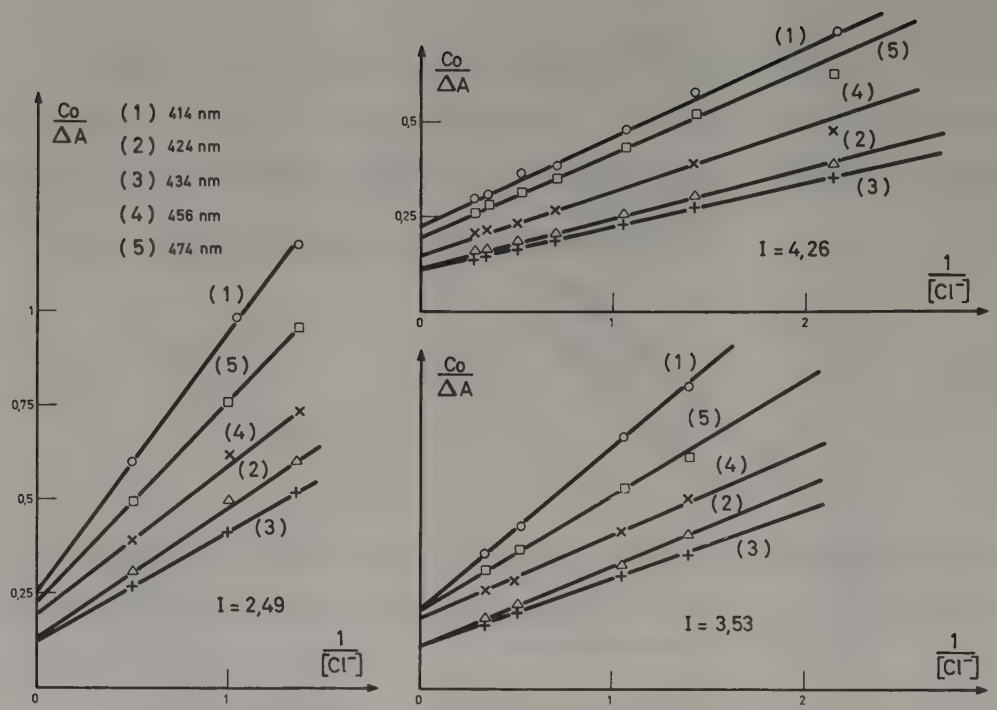


Fig. 41 - Etude spectrophotométrique des complexes du chlorure de l'uranium (VI) en solution aqueuse

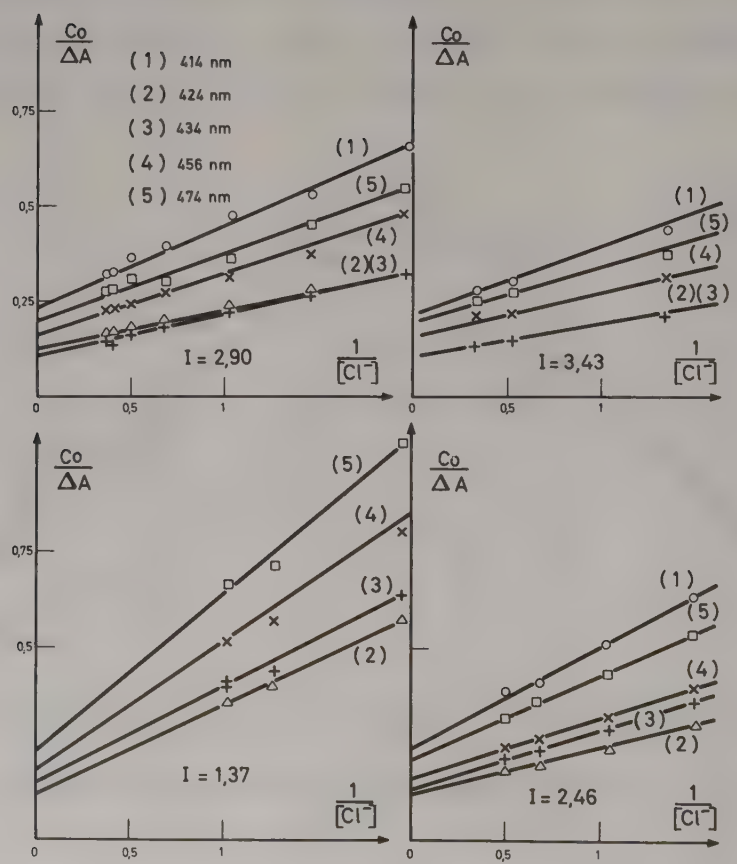


Fig. 42 - Etude spectrophotométrique des complexes du chlorure de l'uranium (VI) dans un mélange eau-méthanol à 30 %

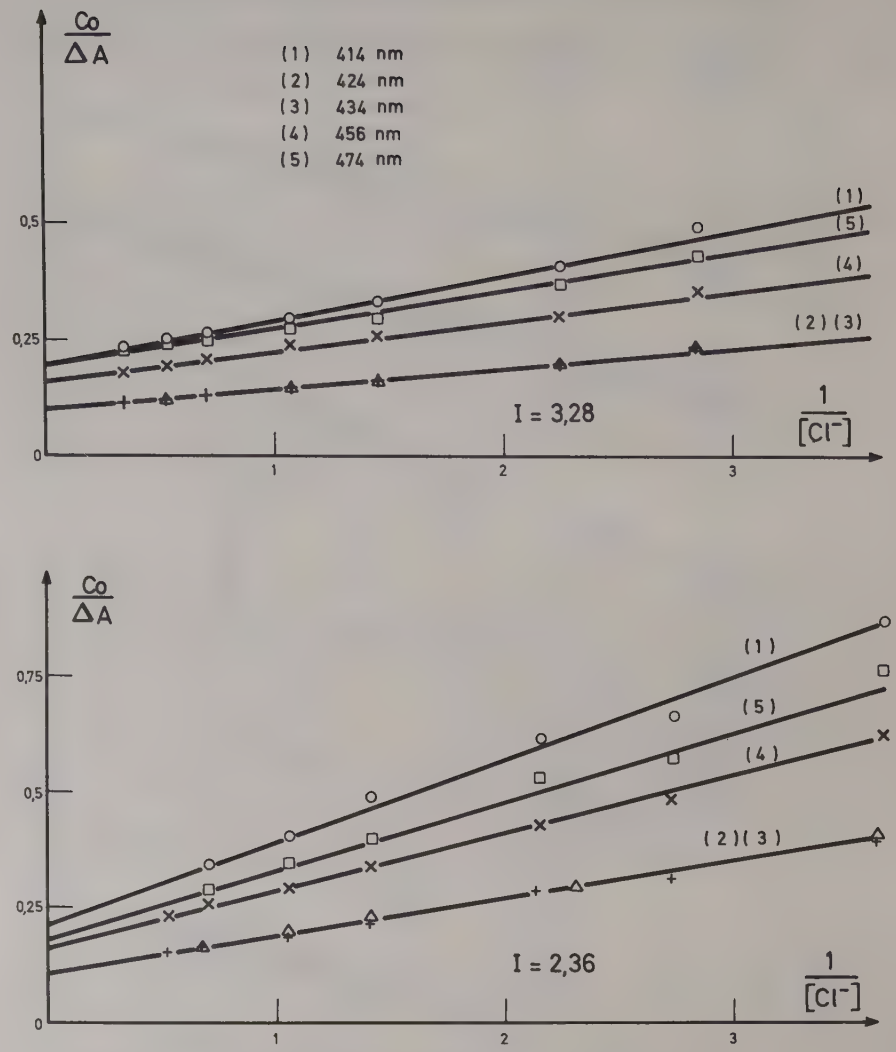


Fig. 43 - Etude spectrophotométrique des constantes du chlorure de l'uranium (VI) dans un mélange eau-méthanol à 50 %

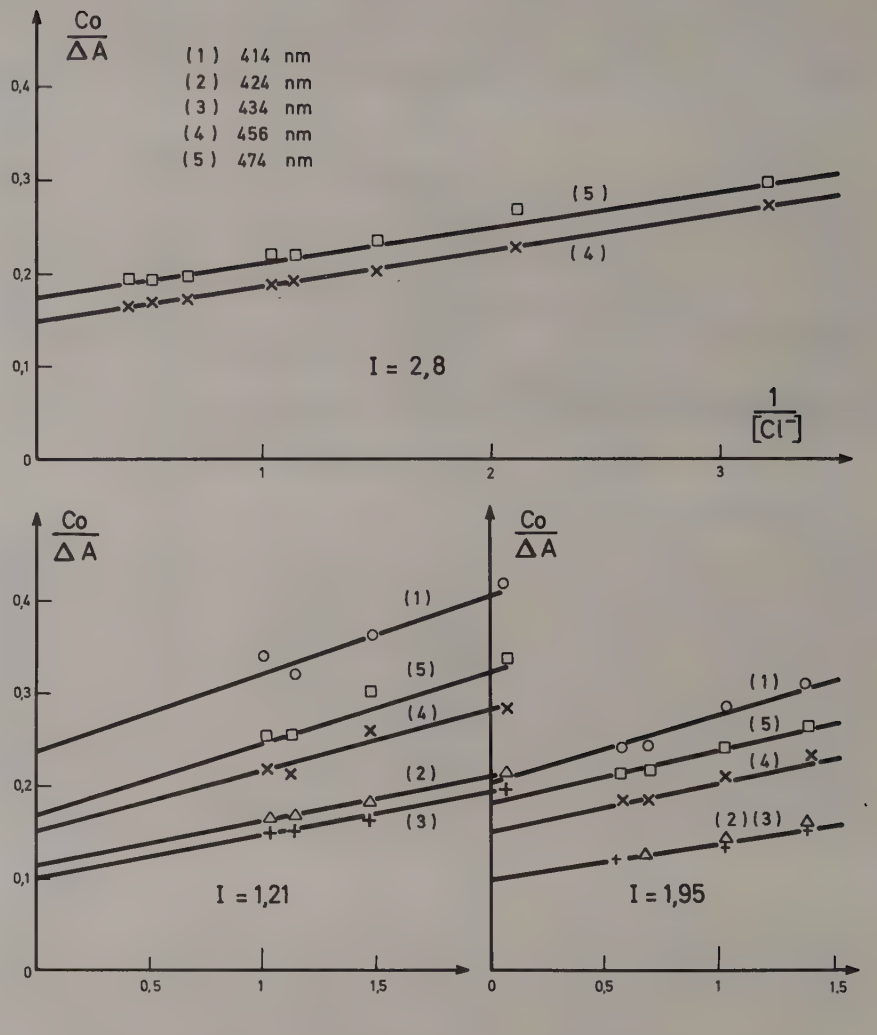


Fig. 44 - Etude spectrophotométrique des complexes du chlorure de l'uranium (VI) dans un mélange eau-méthanol à 70 %

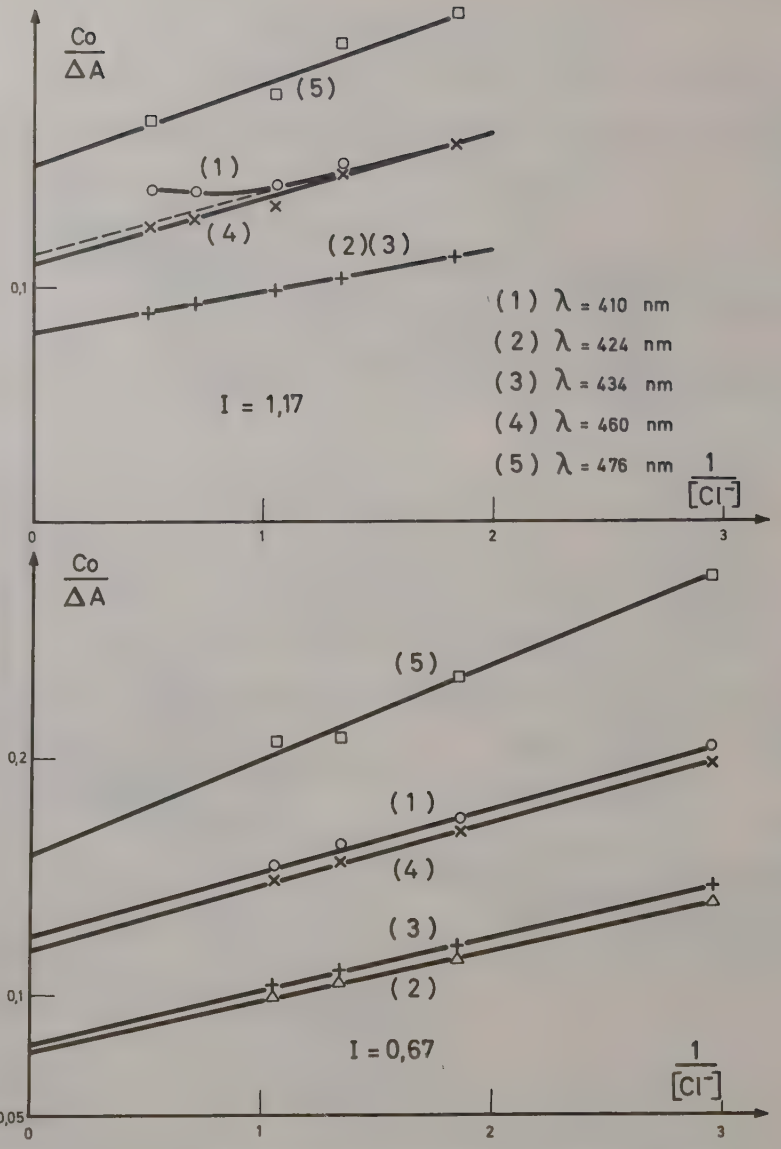


Fig. 45 - Etude spectrophotométrique des complexes du chlorure de l'uranium (VI) dans un mélange eau-méthanol à 90 %

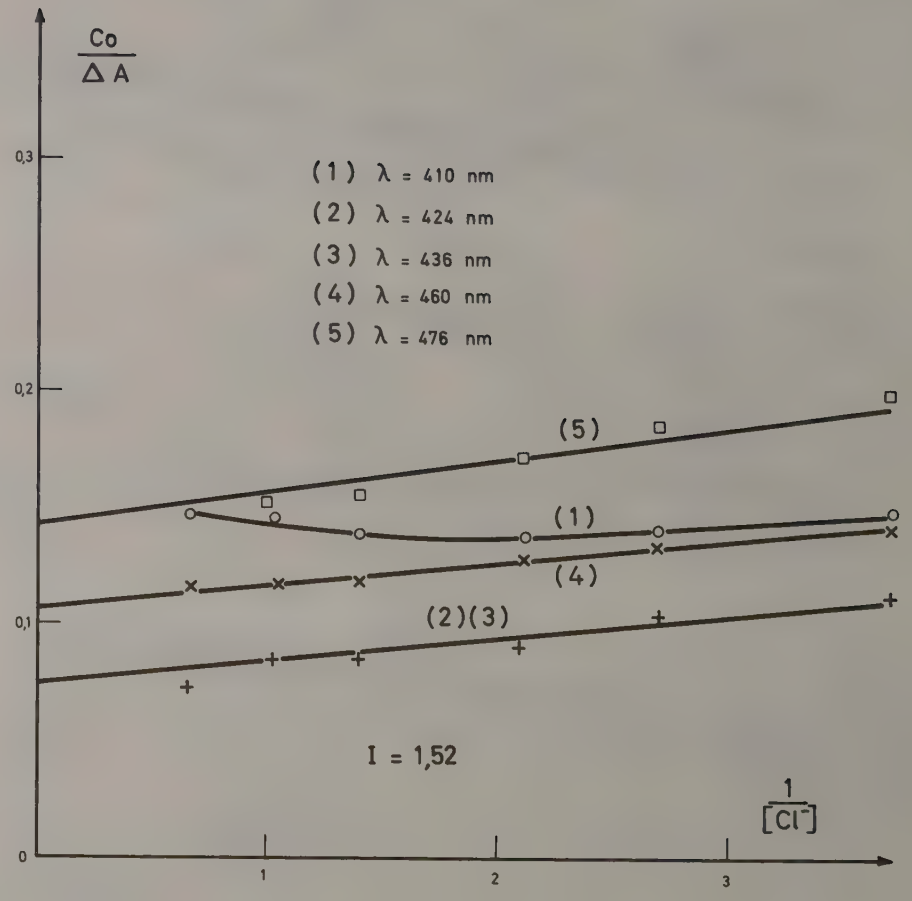


Fig. 46 - Etude spectrophotométrique des complexes du chlorure de l'uranium (VI) dans un mélange eau-méthanol à 90 %

ANNEXE II

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DES COMPLEXES CHLORURE DU CADMIUM II

1 - Principe de la méthode polarographique

Soit un cation M^{2+} donnant avec l'anion X^- des complexes successifs MX^+, MX_2 ... MX_i^{-i+2} de constantes de formation globales β_1 , β_2 ... β_i .

Désignons par $E_o\ 1/2$, $E\ 1/2$ les potentiels de demi-vague respectifs du cation M^{2+} et de ses complexes avec X^- . De Ford et Hume [57] ont démontré que la différence de potentiel

$$\Delta E\ 1/2 = E_o 1/2 - E 1/2$$

était reliée à la concentration du complexe par la relation suivante :

$$\Delta E\ 1/2 = \frac{RT}{nF} \text{ Ln } \Sigma_o^n [X^-]^i \beta_i$$

R est la constante des gaz parfaits

T est la température absolue

n est le nombre d'électrons échangés

F est le Faraday

A la température de 25°C et pour n = 2 nous avons :

$$\Delta E\ 1/2 = 0,0295 \log \sum_{o}^{n} [X^-]^i \beta_i \qquad (25)$$

Pour la détermination de ces constantes à partir de la courbe $\Delta E\ 1/2 = f[X^-]$ deux cas peuvent se présenter :

1.1 - Les complexes formés présentent des stabilités différentes

Il existe des domaines de concentration en complexant à l'intérieur desquels un seul complexe prédomine, la proportion des autres complexes étant négligeable.

Dans chacun de ces domaines la fonction

$$\Delta E\ 1/2 = f(\log [X^-])$$

est quasiment linéaire et prend la forme pour n = 2 et t = 25°C

$$\Delta E\ 1/2 = 0,0295 \log [X^-]^i \beta_i$$

L'aspect de la courbe représentative est une succession de droites dont les pentes permettent l'identification des différents complexes. Le calcul de β_i est alors possible à partir de l'équation précédente.

1.2 - Les complexes successifs présentent des stabilités voisines

Il n'existe pas de domaine de concentrations où un seul complexe prédomine.

Pour calculer les constantes de complexes, il suffit en principe de prendre n valeurs expérimentales et de résoudre un système de n équations à n inconnues.

Cette méthode a été essayée avec les complexes du cadmium mais a été abandonnée car elle ne donnait pas des résultats satisfaisants.

En effet les constantes β_1 , $\beta_2 \ldots \beta_n$ sont très proches et les variations de potentiel restent minimes pour de faibles concentrations en chlorure. L'incertitude sur la mesure des potentiels ne permet pas de résoudre ce système.

De Ford et Hume [57] ont proposé la solution mathématique suivante :

La relation (25) qui donne les variations du potentiel de demi-vague en fonction de la concentration en complexant peut encore s'écrire :

$$F_o([X^-]) = 10^{\frac{\Delta E 1/2}{0,0295}} = 1 + [X^-]\beta_1 + \ldots + [X^-]^n \beta_n$$

Considérons la fonction :

$$F_1([X^-]) = \frac{F_o([X^-]) - 1}{[X^-]}$$

Nous avons alors :

$$F_1([X^-]) = \beta_1 + \beta_2 [X^-] + \ldots + \beta_n [X^-]^{n-1}$$

L'extrapolation de la courbe $F_1([X^-]) = f([X^-])$ pour $[X^-] = 0$ donne β_1 .

D'une façon similaire on peut considérer d'autres fonctions :

$$F_2([X^-]) = \frac{F_1([X^-]) - \beta_1}{[X^-]}$$

à $$F_n([X^-]) = \frac{F_{n-1}([X^-]) - \beta_{n-1}}{[X^-]}$$

L'extrapolation de ces courbes pour $[X^-] = 0$ donne les diverses constantes.

La courbe $F_n [X^-] = f([X^-])$ est une droite parallèle à l'axe des abscisses et d'ordonnée β_n.

2 - Etude expérimentale et calcul des constantes des complexes chlorure du cadmium dans quelques mélanges eau-méthanol et eau-éthanol

Les polarogrammes sont tracés en présence de sels de lithium : l'ion complexant et l'électrolyte indifférent sont respectivement le chlorure et le perchlorate de lithium. La solution est acidifiée par l'acide perchlorique 10^{-3} M. La température est fixée à 25°C et les potentiels sont déterminés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. La concentration du cadmium, généralement égale à 10^{-3} M, est toujours faible devant celle des chlorures.

L'étude a porté sur des mélanges eau-méthanol à 30, 50 et 70 °/₀ en volume d'alcool et pour des forces ioniques comprises entre 0,1 et la valeur maximale des solutions saturées en sels. Nous avons été limités par la solubilité du perchlorate de lithium qui est moins soluble dans les solutions alcooliques que le chlorure .

Dans le tableau 23 nous donnons les variations des potentiels de demi-vague en fonction de la concentration du complexant. La courbe 47 représente les variations de la fonction $\Delta E\ 1/2 = f[Cl^-]$ pour une force ionique de 2,92 dans le méthanol à 70 °/₀.

A partir de ces résultats nous avons appliqué la méthode de De Ford et Hume décrite antérieurement pour le calcul des constantes de formation du cadmium.

Les valeurs des constantes β_i et $\log \beta_i$ sont données dans le tableau 24.

Les variations du potentiel de demi-vague à différentes concentrations de perchlorate de lithium dans les mélanges eau-éthanol étudiés sont représentées par la figure 48. Pour une même concentration en perchlorate le potentiel augmente avec le pourcentage d'éthanol.

Le potentiel de demi-vague varie linéairement avec la concentration en perchlorate pour des concentrations inférieures à :

- 3,5 M dans l'éthanol à 20 %
- 2,5 M dans l'éthanol à 40 %
- 2 M dans l'éthanol à 60 %

La pente des droites représentative de la fonction $E\,1/2 = f\left([LiClO_4]\right)$ augmente avec le pourcentage de méthanol comme le montrent les relations suivantes :

Ethanol 20 % $\quad E\,1/2 \text{ (volt)} = 0,02\,[LiClO_4] - 0,534$

Ethanol 40 % $\quad E\,1/2 \text{ (volt)} = 0,025[LiClO_4] - 0,526$

Ethanol 60 % $\quad E\,1/2 \text{ (volt)} = 0,030[LiClO_4] - 0,520$

TABLEAU 23

Variation du potentiel de demi-vague des complexes chlorure du cadmium avec la concentration des ions chlorure en solution

Mélanges à 30, 50, 70 % de méthanol et 60 % d'éthanol

% CH_3OH	I															
30	0,1	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08								
		ΔE1/2mv	9	15	19	22	24	26	31							
	0,5	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,4	0,5			
		ΔE1/2 mv	6	9	12	15	20	23	27	33	38	53	59			
	1	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2	0,4	0,5	0,8	1		
		ΔE1/2mv	6	9	12	15	20	23	26	37	52	60	73	80		
	2	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,1	0,15	0,2	0,4	0,6	1	1,5	2	
		ΔE1/2mv	7	11	13	18	21	31	38	44	60	73	91	109	119	
	3	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,04	0,06	0,1	0,2	0,4	0,6	1	1,5	2	3		
		ΔE1/2mv	10	18	23	26	40	56	76	90	105	125	138	160		
50	0,1	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1							
		ΔE1/2mv	12	17	23	28	30	32	38							
	0,5	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5		
		ΔE1/2mv	7	12	17	20	24	29	34	41	46	59	67	75		
	1	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,15	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1	
		ΔE1/2mv	7	14	17	22	28	31	42	51	60	70	83	96	102	
	2	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2
		ΔE1/2mv	9	15	24	31	38	40	52	61	87	103	115	125	145	156

TABLEAU 23 (suite)

% alcool	I																			
50 CH_3OH	3	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2	2,5	3			
		ΔE1/2mv	14	22	32	42	49	54	77	106	125	136	148	170	180	190	203			
	3,52	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2	2,5	3	3,52		
		ΔE1/2mv	17	26	40	51	57	66	89	110	127	140	149	169	178	186	197	200		
70 CH_3OH	0,1	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1												
		ΔE1/2mv	19	24	34	43	49	53												
	0,5	$[Cl_S^-]$ M	0,03	0,045	0,06	0,075	0,09	0,12	0,15	0,18	0,24	0,30	0,45							
		ΔE1/2mv	24	31	33	40	43	48	55	59	66	76	90							
	2	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,02	0,04	0,06	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2						
		ΔE1/2mv	15	25	38	48	62	86	117	136	150	160	180	198						
	2,92	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,015	0,2	0,3	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1			
		ΔE1/2mv	26	32	36	45	53	68	76	86	102	116	135	147	168	180	193			
		$[Cl_S^-]$ M	1,5	2	2,5	2,92														
		ΔE1/2mv	213	225	236	247														

TABLEAU 23 (suite)

% alcool	I																		
20 C_2H_5OH	0,2	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,014	0,02	0,024	0,032	0,05	0,06	0,08	0,1	0,12	0,16	0,2						
		$\Delta E1/2$ mv	5	6	9	10	12	16	20	22	26	28	32	35						
	0,5	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5					
		$\Delta E1/2$ mv	4	7	8	10	12	17	20	22	29	33	41	47	52					
	1	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,014	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,8	1			
		$\Delta E1/2$ mv	4	5	8	10	14	17	20	22	29	34	42	49	58	66	73			
	2,5	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,75	1	
		$\Delta E1/2$ mv	5	8	9	13	17	19	21	26	29	37	45	56	66	72	73	87	97	
		$[Cl_S^-]$ M	1,5	2	3															
		$\Delta E1/2$ mv	114	127	138															
	3,5	$[Cl_S^-]$ M	0,014	0,021	0,028	0,035	0,042	0,049	0,056	0,07	0,084	0,098	0,14	0,21	0,28	0,35	0,42	0,49	0,56	
		$\Delta E1/2$ mv	16	20	23	25	29	31	32	37	40	44	52	64	72	80	87	93	97	
		$[Cl_S^-]$ M	0,7	0,84	0,98	1,4	2,1	2,8												
		$\Delta E1/2$ mv	108	114	121	135	154	167												
40 C_2H_5OH	0,5	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5			
		$\Delta E1/2$ mv	6	8	10	11	13	16	20	24	26	34	39	45	50	59	67			
	0,8	$[Cl_S^-]$ M	0,008	0,016	0,024	0,032	0,04	0,064	0,08	0,096	0,16	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8				
		$\Delta E1/2$ mv	6	9	11	15	18	24	26	29	39	43	53	62	76	87				
	1,5	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1	1,5		
		$\Delta E1/2$ mv	7	9	11	14	16	22	26	28	36	42	54	63	79	92	101	120		

TABLEAU 23 (suite)

% alcool	I																		
40 C_2H_5OH	2,5	$[Cl_S^-]$ M	0,011	0,015	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2	2,5
		ΔE1/2 mv	9	12	14	18	22	28	35	40	50	59	74	86	103	117	127	145	161	172
	3	$[Cl_S^-]$ M	0,012	0,018	0,024	0,036	0,048	0,06	0,072	0,096	0,12	0,18	0,24	0,36	0,48	0,6	0,96	1,2	1,8	2,4
		ΔE1/2 mv	15	18	22	27	34	38	43	50	0,057	72	84	105	118	130	153	163	185	200
		$[Cl_S^-]$ M	3																	
		ΔE1/2 mv	212																	
60 C_2H_5OH	0,2	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,014	0,02	0,024	0,032	0,04	0,05	0,06	0,08	0,12	0,16	0,2						
		ΔE1/2 mv	12	15	19	22	25	29	32	35	42	51	60	67						
	0,5	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5					
		ΔE1/2 mv	10	13	17	21	25	32	37	42	53	63	78	92	103					
	1,5	$[Cl_S^-]$ M	0,012	0,015	0,018	0,024	0,03	0,036	0,045	0,06	0,075	0,09	0,12	0,15	0,21	0,3	0,39	0,45	0,6	0,75
		ΔE1/2 mv	10	13	16	19	22	25	28	34	38	44	53	61	74	89	102	107	122	133
		$[Cl_S^-]$ M	0,9	1,2	1,5															
		ΔE1/2 mv	142	157	168															
	2	$[Cl_S^-]$ M	0,008	0,012	0,016	0,02	0,028	0,04	0,06	0,08	0,1	0,14	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1	1,5
		ΔE1/2 mv	8	12	15	17	22	29	38	47	53	65	80	97	112	123	129	145	157	175
		$[Cl_S^-]$ M	2																	
		ΔE1/2 mv	191																	
	2,5	$[Cl_S^-]$ M	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1	1,5
		ΔE1/2 mv	15	20	22	31	38	44	49	59	68	85	98	117	130	141	150	165	176	194
		$[Cl_S^-]$ M	2	2,5																
		ΔE1/2 mv	209	221																

TABLEAU 24

Valeurs des constantes de formation β_i et de $\log \beta_i$ des complexes chlorure du cadmium dans des mélanges eau-méthanol et eau-éthanol

% alcool	I	β_1	β_2	β_3	β_4	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$
	0,1	$9 \cdot 10^1$	$4,5 \cdot 10^2$			1,96	2,65		
30	0,5	$5 \cdot 10^1$	$2,2 \cdot 10^2$	$1,15 \cdot 10^2$		1,7	2,34	2,06	
CH_3OH	1	$5 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$	10^2	1,7	2,30	2,15	2
	2	$5 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	1,7	2,58	2,60	2,60
	3	$1,1 \cdot 10^2$	$7,6 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	2,04	2,88	3,18	3,36
	0,1	$1,51 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	2,18	2,95	3,11	3,30
50	0,5	$8 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	1,90	2,60	2,87	3,08
CH_3OH	1	$8 \cdot 10^1$	$4,2 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	1,90	2,62	3,04	3,23
	2	10^2	$9 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^3$	$1,05 \cdot 10^4$	2	2,95	3,68	4,02
	3	$1,6 \cdot 10^2$	$2,45 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	2,20	3,39	4,43	4,90
	3,52	$2 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^5$	2,30	3,65	4,87	5,32
	0,1	$2,5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^4$	2,40	3,48	3,99	4,46
70	0,5	$1,4 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	2,15	3,08	3,70	4,15
CH_3OH	2	$2,2 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$	2,34	3,60	4,71	5,40
	2,92	$4,2 \cdot 10^2$	$1,55 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^6$	2,62	4,19	5,54	6,42
	0,2	$4,8 \cdot 10^1$	$1,35 \cdot 10^2$			1,68	2,13		
20	0,5	$4 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^1$		1,60	2,00	1,95	
C_2H_5OH	1	$4 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$		1,60	2,00	2,11	
	2,5	$5,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^2$	1,74	2,40	2,90	2,95
	3,5	$1,4 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^3$	2,14	2,84	3,84	3,68
	0,5	$5,6 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$	1,75	2,18	2,60	3,00
40	0,8	$6 \cdot 10^1$	$2,7 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^3$	1,78	2,43	2,71	3,03
C_2H_5OH	1,5	$6 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^3$	1,78	2,15	2,78	3,28
	2	$6 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$	1,78	2,48	3,08	3,71
	2,5	$8 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	1,90	2,78	3,67	4,18
	3	$1,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$	2,18	3,08	4,00	5,23
	0,2	$1,6 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	2,20	2,93	4,00	4,48
60	0,5	$1,2 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	2,08	2,78	3,70	4,40
C_2H_5OH	1,5	$1,15 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$	$8,7 \cdot 10^4$	2,06	2,84	4,00	4,94
	2	$1,2 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^5$	2,08	3,18	4,30	5,25
	2,5	$1,5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^5$	2,18	3,48	4,90	5,90

Précision $\log\beta_1$ et $\log\beta_4$: $\pm$ 0,1 $\log\beta_2$ et $\log\beta_3$: $\pm$ 0,2

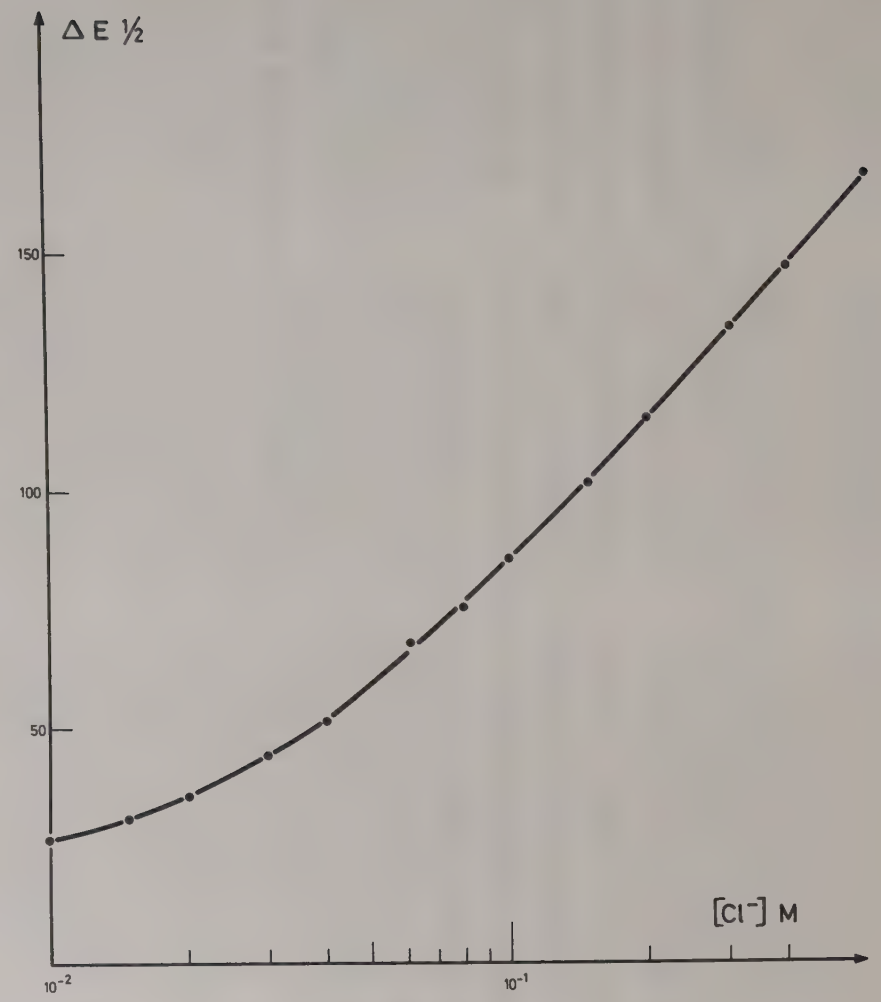


Fig. 47 - Variation du potentiel de demi-vague des complexes chlorure du cadmium avec le logarithme de la concentration des chlorures en solution dans un mélange eau-méthanol à 70 % et pour une force ionique égale à 2,92

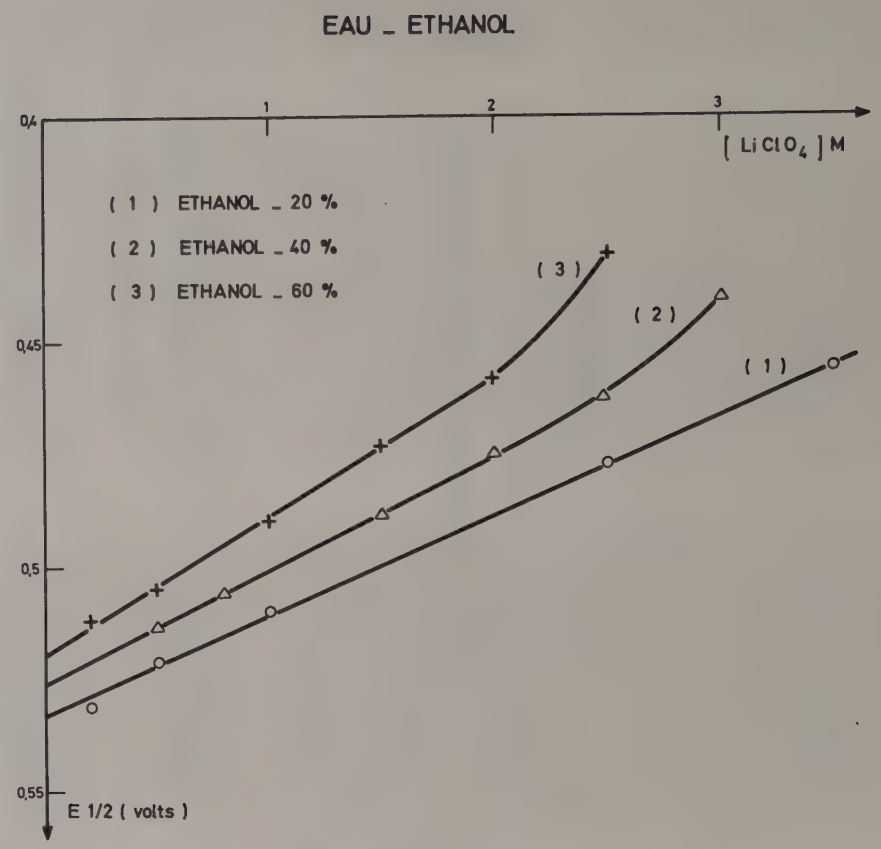


Fig. 48 _ Variation du potentiel de demi _ vague du perchlorate de cadmium avec la concentration en perchlorate de lithium dans des mélanges eau _ éthanol

ANNEXE III

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

3.1 - Ce travail a été effectué avec une résine échangeuse d'anions Dowex 1 X 8 100-200 mesh Fluka.

3.1.1 - Traitement de la résine. Mesure de ses caractéristiques

3.1.1.1 - Traitement de la résine

Afin de la débarrasser des quantités importantes de fer qu'elle contient, la résine est d'abord lavée par un mélange eau-méthanol à 50 °/₀ contenant 5 °/₀ d'acide ascorbique jusqu'à ce qu'il n'apparaisse plus de fer dans la solution effluente. Elle subit ensuite trois cycles d'échange sur colonne : la résine est traitée successivement par des solutions HCl (N) et NaOH (N), chaque échange étant précédé d'un lavage à l'eau permutée. Le traitement est terminé par un lavage à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau. Cette résine sous forme chlorure est séchée à l'étuve à 40° pendant 12 heures ; puis on la laisse au contact de l'air pendant 48 heures avant de procéder à la pesée des échantillons.

3.1.1.2 - Mesure de capacité

Nous avons employé la méthode dynamique ; les ions chlorure de la résine sont déplacés par les ions nitrate puis dosés dans l'éluat par le nitrate d'argent.

Une masse connue d'environ 1 gramme de résine est introduite dans une colonne échangeuse d'ions : 50 millilitres d'acide nitrique sont injectés au-dessus de cette colonne à la vitesse de 30 millilitres/heure. Les ions chlorure sont titrés dans l'éluat par le nitrate d'argent suivant la méthode de Volhard.

3.1.1.3 - Détermination du taux d'humidité

Une masse connue de résine d'environ 2 grammes est séchée à l'étuve à la température de 110° pendant 12 heures. La perte de poids permet le calcul du pourcentage en eau. Si la résine humide a toujours été utilisée lors des échanges avec une solution les masses de résine sont toujours rapportées à la résine séchée à 110°.

3.1.1.4 - Détermination du volume et de la composition de la solution interne

Une certaine quantité de résine correspondant à une masse m_1 de résine sèche est gonflée avec une solution aqueuse ou éventuellement chlorhydrique de méthanol. La résine est séparée de la solution puis pesée ; elle est ensuite agitée avec de l'eau permutée ; le méthanol et l'acide chlorhydrique sont dosés dans cette solution. La technique expérimentale est décrite dans le paragraphe suivant.

En l'absence d'acide chlorhydrique le volume V_R est calculé de la façon suivante :

Si m_2 et m_3 sont respectivement les masses de la résine gonflée et de méthanol contenu dans la résine, le pourcentage en poids d'alcool est :

$$\%\ CH_3OH\ (poids) = \frac{100\ m_3}{m_2 - m_1}$$

Les densités d_m de mélanges eau-méthanol ont été calculées par Doroshevski et Rozhdestvenski [60].

Le volume V_R correspondant à un gramme de résine sèche est :

$$V_R = \frac{m_2 - m_1}{d_m \quad m_1}$$

Les densités des solutions eau-méthanol contenant des pourcentages variés d'acide chlorhydrique ne sont pas connues et la méthode précédente ne peut être appliquée. Après avoir déterminé les masses m_3 et m_4 de méthanol et d'acide chlorhydrique contenu dans $(m_2 - m_1)$ de solution interne, nous mesurons le volume V occupé par 100 g d'un mélange ayant la composition de cette solution.

Le volume V_R défini précédemment est alors :

$$V_R = \frac{V\ (m_2 - m_1)}{100\ m_1}$$

3.1.2 - Etude d'un équilibre entre résine et solution

3.1.2.1 - Méthode générale

Nous avons toujours employé la méthode par simple équilibre. Elle consiste à mettre en contact une masse m de résine sèche et un

volume V d'une solution de méthanol contenant les ions chlorure et éventuellement le cation étudié.

- Les concentrations en méthanol sont toujours exprimées par des pourcentages en volume.

Nous avons également utilisé 1 gramme de résine humide et 50 millilitres de solution. La résine a été préalablement mise en équilibre pendant deux heures avec une solution contenant le méthanol et l'acide chlorhydrique à la même concentration. La résine et la solution sont agitées pendant 48 heures à l'aide d'un agitateur à va-et-vient. On peut procéder alors à un dosage dans la solution après filtration de la résine. Si l'on veut doser les éléments fixés ou adsorbés par la résine, on sépare grossièrement celle-ci de la solution à l'aide d'un creuset filtrant sans l'essorer, puis on la centrifuge pendant 25 minutes. Selon le dosage effectué, deux cas peuvent se présenter. Si l'on veut déterminer dans la résine la concentration du méthanol ou des ions chlorure provenant de la pénétration des molécules HCl, NaCl, CH_3OH ... on agite la résine avec 50 millilitres d'eau permutée pendant 2 heures. Après séparation de la résine on effectue les dosages dans la solution. Si l'on se propose de déterminer les coefficients de partage de l'uranium et du cadmium la résine est mise en colonne et les éléments contenus dans la résine sont déplacés par 25 millilitres de nitrate de sodium 0,5 M. On procède alors à leur dosage dans cette solution.

3.1.2.2 - Calcul du coefficient de partage

- Dosage direct dans la solution

Il est donné par l'expression :

$$P_o = \left(\frac{C_o}{C_s} - 1\right)\frac{V}{m}$$

où

C_o et C_s désignent les concentrations de l'élément dans la solution avant et après équilibre

V est le volume de la solution

m la masse de résine sèche.

- Dosage après élution de la résine

En désignant par C_R (m) la concentration de l'élément (exprimée en milliéquivalents) pour m gramme de résine le coefficient de partage peut s'écrire :

$$P_o = \frac{C_R(m)}{m\left(C_o - \frac{C_R(m)}{V}\right)}$$

3.1.3 - Mesure des constantes des complexes chlorure de l'uranium et du cadmium

3.1.3.1 - Préparation des solutions

On prépare des mélanges eau-méthanol contenant, outre de l'acide perchlorique :

- du perchlorate d'uranyle ou de cadmium (préparés par l'action de $HClO_4$ sur UO_3 ou CdO) à la concentration C_o.

- du chlorure de lithium de concentrations variables,
- du perchlorate de lithium de concentration calculée de façon à maintenir la force ionique constante.

Les produits utilisés sont : sels de lithium Merk (P.P.A.), oxyde d'uranium du Bouchet (C.E.A.), oxyde de cadmium pur Prolabo.

3.1.3.2 - Spectrophotométrie du chlorure d'uranyle

- Mesure des absorbances

Les solutions de chlorure d'uranyle dans le méthanol verdissent à la lumière vraisemblablement par réduction de U (VI) en U (IV). Le développement de la coloration du complexe UO_2Cl^+ n'étant pas immédiat les solutions sont conservées 1 heure à l'abri de la lumière avant de procéder à des mesures des absorbances.

Celles-ci sont mesurées à la longueur d'onde des maxima par rapport à un blanc contenant l'uranium à la même concentration et à la même force ionique. La valeur de l'absorbance pour chaque longueur d'onde est obtenue en faisant la moyenne de trois lectures.

- Appareillage

Les appareils utilisés sont les spectrophotomètres Spectralux pour le tracé des courbes d'absorption et Beckman D/U pour les mesures d'absorbance.

3.1.3.3 - Tracé des polarogrammes de solutions de chlorure de cadmium

Les polarogrammes sont tracés avec un polarographe à 3 électrodes. La température est maintenue constante et égale à 25°C. Les

potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. Afin d'éviter la diffusion des ions chlorure, ces électrodes sont placées dans des compartiments séparés. La jonction est assurée par une solution de perchlorate de lithium dans l'alcool de force ionique égale à celle des solutions.

La concentration du perchlorate de cadmium est égale à 10^{-3} M.

- Appareillage

Les polarogrammes sont tracés :

- à l'aide du polarographe Métrohm Polarecord E261 pour les mélanges eau-méthanol. L'échelle des potentiels est de 2 millivolts par millimètre et la reproductibilité des potentiels de demi-vague $\pm$ 3 millivolts.

- à l'aide du polarographe Heath, modèle E U A - 19 - 4 pour les mélanges eau-éthanol. L'échelle des potentiels est de 1 millivolt par millimètre et la reproductibilité des potentiels $\pm$ 1 millivolt.

3.2 - Méthodes de dosage

3.2.1 - Dosage de l'uranium.

3.2.1.1 – Cas des solutions concentrées

Cette méthode s'applique aux solutions de concentrations supérieures à M/50.

Nous avons employé la méthode volumétrique classique [58] qui consiste à réduire les ions UO_2^{2+} par de l'amalgame de zinc en milieu acide sulfurique 2 N. L'uranium (IV) formé est titré par le dichromate en présence de diphénylamine sulfonée comme indicateur d'oxydo-réduction.

Du chlorure ferrique est ajouté comme catalyseur.

La précision du dosage est de $\pm$ 1 °/o

3.2.1.2 - Cas des solutions diluées

L'uranium est dosé par spectrophotométrie du complexe thiocyané en milieu HCl/N à la longueur d'onde de 360 nm dans des cuves de 1 cm [58]. Des cuves de 5 cm sont utilisées lorsque la quantité d'uranium dans la prise d'essai est inférieure à 100 µg.

La précision du dosage varie suivant la teneur en uranium :

3 °/₀ si 100 µg < [U] < 1 000 µg

5 °/₀ si 20 µg < [U] < 100 µg

3.2.2 - Dosage du cadmium

3.2.2.1 - Cas des solutions concentrées : (≈ 0,05 M)

Le cadmium est titré par l'EDTA à pH 10 en présence du noir ériochrome T comme indicateur [59]. Le tampon utilisé est le tampon ammoniacal.

La précision du dosage est de ± 1 °/₀

3.2.2.2 - Cas des solutions diluées

Nous avons utilisé la méthode des indicateurs radioactifs.

- Principe de la méthode

L'irradiation pendant 2 jours sous un flux de neutrons thermiques du cadmium 112 conduit à la production du radioisotope $^{115}_{48}Cd^{*}$. Ce dernier de période 54 heures se désintègre suivant la réaction :

$$^{115}_{48}Cd^{*} \rightarrow {}^{115}_{49}In^{*} + \beta^{-} (1,11\ MeV) + \gamma\ (0,523\ MeV)$$

La désintégration de l'indium métastable de période 4, 5 heures se fait suivant la réaction :

$$^{115}_{49}In^{*} \rightarrow {}^{115}_{49}In^{*} + \gamma\ (0,335\ MeV)$$

Sur la figure 49 nous avons représenté le spectre γ de $^{115}Cd^{*}$. $^{115}Cd^{*}$ se désintégrant en $^{115}In^{*}$ doit être utilisé comme traceur. Pour la détermination des coefficients de partage nous avons fixé à 2 °/₀ le pourcentage de $^{115}Cd^{*}$ par rapport au cadmium total.

Contrairement au cadmium, l'indium n'est pas fixé dans la résine et la solution obtenue immédiatement après séparation de la résine contient des concentrations importantes de $^{115}In^{*}$. Le spectre γ de la solution présente un pic important à 335 MeV rendant difficile le dosage du cadmium. Cependant la période de $^{115}In^{*}$ étant très courte (4, 5 heures), sa concentration diminue rapidement avec le temps et au bout de 48 heures l'équilibre isotopique est atteint. Le dosage du cadmium est donc effectué 48 heures après la séparation de la résine. Pendant ce temps, l'activité du cadmium a diminué de moitié, ce qui restreint la précision pour les faibles concentrations en cadmium.

La mesure de l'activité avant et après échange permet le calcul du coefficient de partage.

- Précision du dosage

Lorsque les coefficients de partage sont très grands, l'activité du cadmium dans la solution est faible et les erreurs dues au bruit de fond limitent la précision.

Celle-ci est évaluée à :

$2\ \%$ pour $[Cd(II)] > 10^{-5}$ M

$10\ \%$ pour $10^{-6} < [Cd(II)] < 10^{-5}$ M.

- Appareillage et produits chimiques

- $^{115}Cd^{*}$ a été préparé dans la pile EL. 3 à Saclay.

- Les spectres γ sont tracés à l'aide du sélecteur 400 canaux Intertechnique (détecteur NaI).

3.2.3 - Dosage des ions chlorure dans des solutions obtenues après élution

3.2.3.1 - Cas des solutions concentrées : $C \approx 0,05$ M

Les ions Cl^- sont dosés volumétriquement par la méthode de Volhard [58]. La précision du dosage est de $\pm 1\ \%$.

3.2.3.2 - Cas des solutions diluées

Les chlorures sont dosés par mercurimétrie [58]. L'excès des ions Hg^{2+} est repéré par la précipitation de nitroprussiate mercurique.

On a utilisé pour ce dosage l'ensemble de titrage automatique Metrohm qui comprend : un spectrocolorimètre E 1009 qui fournit un signal proportionnel à la transmission de la solution, un potentiographe E 336 qui enregistre les variations de transmission, un stand de titrage E 436 dont le déplacement du piston est synchronisé avec le déroulement du papier de l'enregistreur.

La précision du dosage est de $\pm 3\ \%$ et la limite de sensibilité 10 µg.

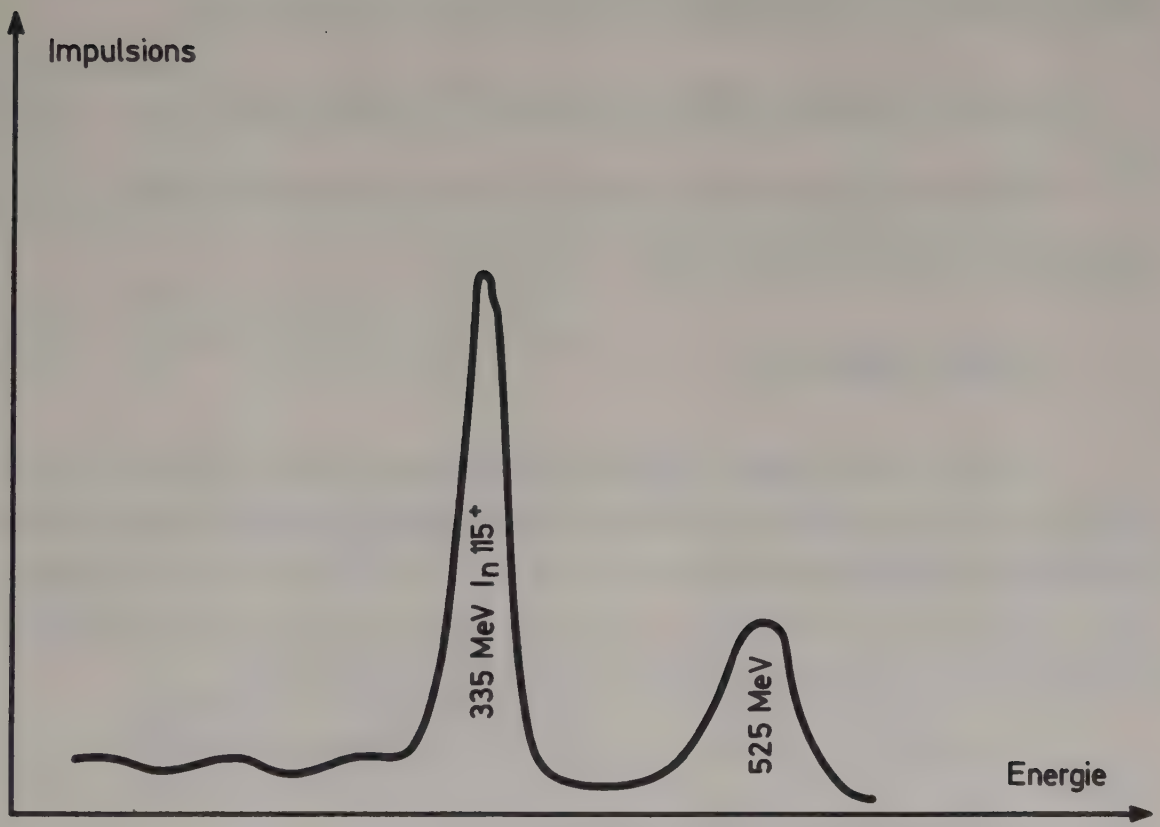


Fig.49 - Spectre γ du cadmium ^{115}

3.2.4 - Dosage du méthanol après élution par l'eau distillée

3.2.4.1 - Dosage en l'absence d'acide chlorhydrique

- Principe

L'alcool est oxydé en CO_2 par un excès de dichromate en milieu acide sulfurique concentré selon la réaction :

$$Cr_2O_7^{2-} + CH_3OH + 8H^+ \rightleftharpoons 2Cr\ (III) + CO_2 + 6H_2O$$

L'excès de réactif est dosé par le sel de Mohr en présence de ferricyanure de potassium comme indicateur.

- Mode opératoire

A une prise d'essai contenant au maximum 50 mg d'alcool on ajoute 15 ml d'une solution normale de dichromate de potassium et 15 ml d'acide sulfurique concentré. On dilue à environ 100 ml et on agite pendant 1 minute. Le dichromate en excès est dosé par du sel de Mohr M/2 en présence de 1 ml de ferricyanure de potassium à 10 °/₀ .

1 ml de $Cr_2O_7^{2-}$ N correspond à 5,34 mg de CH_3OH.

La précision du dosage est de $\pm$ 2 °/₀

3.2.4.2 - Dosage en présence d'acide chlorhydrique

La méthode précédente n'est pas satisfaisante lorsque la quantité de Cl^- dans la prise d'essai est supérieure à 1 milliéquivalent, vraisemblablement par suite de l'oxydation des chlorures par le mélange sulfochromique.

Une distillation préalable de l'alcool est alors nécessaire avant de procéder au dosage.

La précision du dosage est de $\pm 3\ ^{\circ}/_{\circ}$.

3.3 - Exploitation statistique des résultats

3.3.1 - Droite de régression. Calcul de l'ordonnée et de la pente d'une droite $y = ax + b$ par la méthode des moindres carrés

La formule donnée ci-dessous suppose aucune erreur sur x.

Les valeurs de a, b, σa, σb sont données par les relations :

$$a = \frac{N \Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{N \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y_i - a \Sigma x_i}{N}$$

$$\sigma a = \sqrt{\frac{N S^2}{N \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}}$$

$$\sigma b = \sqrt{\frac{S^2}{N} \left[1 + \frac{(\Sigma x_i)^2}{N \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \right]}$$

avec :

$$S^2 = \frac{N \Sigma y_i^2 - (\Sigma y_i)^2 - \dfrac{[N \Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i]^2}{N \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}}{N (N - 2)}$$

x_i est la valeur de x

y_i est la valeur de y

N le nombre de points de la droite

σa et σb les écarts types sur a et sur b .

Tous les calculs sont effectués sur un calculateur électronique WANG LOCI II.

3.3.2 - Estimation de l'intervalle de confiance de la constante de formation β_1 du complexe chlorure d'uranyle UO_2Cl^+

Cette constante est calculée en formant le rapport b/a de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites $\frac{C_o}{\Delta A} = f\left(\frac{1}{[Cl^-_S]}\right)$ déterminée à n longueurs d'onde.

Si n est le nombre de résultats et $\overline{\beta}_1$ leur moyenne, la variance S^2 est donnée par la relation :

$$S^2 = \frac{1}{n - 1} \Sigma (\beta_{1i} - \overline{\beta}_1)^2$$

($\overline{\beta}_1$ est la valeur moyenne des résultats) ou encore

$$S^2 = \frac{1}{n (n - 1)} [n \Sigma \beta_{1i}^2 - (\Sigma \beta_{1i})^2]$$

Pour un niveau de confiance α égal à 95 °/₀, l'intervalle est donné par la double inégalité :

$$\bar{\beta}_1 - \frac{S}{\sqrt{n}} t_{0,975} < \bar{\beta}_1 < \bar{\beta}_1 + \frac{S}{\sqrt{n}} t_{0,975}$$

t est la variable de Student à n-1 degrés de liberté.

3.3.3 - Comparaison de l'inverse des coefficients d'extinction molaire $\frac{1}{\Delta \epsilon_1}$ du complexe UO_2Cl^+ dans des mélanges eau-méthanol

L'expression $1/\Delta \epsilon_1$ est l'ordonnée à l'origine des droites $\frac{C_o}{\Delta A} = f\left(\frac{1}{[Cl_S^-]}\right)$.

Pour étudier la dépendance éventuelle de ce coefficient vis-à-vis du pourcentage de méthanol ou de la force ionique, on utilise le raisonnement suivant :

Si $1/\Delta \epsilon_1$ est indépendant de ces facteurs, toutes les droites de régression ayant conduit à sa détermination doivent passer par le point de coordonnées 0 et $1/\Delta \epsilon_1$. Pour nous en assurer nous avons comparé l'origine Y'_o des diverses droites avec la valeur moyenne Y_o en utilisant le test de Student.

La fonction discriminante t est donnée par la relation :

$$t = \frac{\left|Y'_o - Y_o\right|}{S_{Y'_o}}$$

avec $$S_{Y'_o} = \sqrt{S^2 \left[\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\Sigma (x_i - \bar{x})^2}\right]}$$

S^2 est la variance résiduelle de la droite de régression et N le nombre de points qui ont servi à construire cette droite.

$\bar{x}$ est la moyenne des x .

La variable t est comparée à celle de Student à n-2 degrés de liberté pour un niveau de confiance de 95 °/₀ .

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. SUSSMANN, F.C. NACHOLD, W. WOOD
Ind. Eng. Chem. 37, (1945), 618.

[2] S. FRONAEUS
Svensk. Kem. Tid, 1, (1953), 65.

[3] K.A. KRAUS et F. NELSON
Ion exchange and chromatography in Analytical chemistry ASTM
Special Tech. n. Publ. n° 195, (1958), 27.

[4] K.A. KRAUS et F. NELSON
The structure of electrolytic solutions p. 340
W.J. Hamer ed. Wiley, New York (1959).

[5] Y. MARCUS
Rapport M.I.T. (1957).

[6] Y. MARCUS et C.D. CORYELL
Bull. Res. Council Israel 8A, -1 (1969).

[7] Y. MARCUS
Ion exchange Studies of complex formation.
Rapport IA-1000 (1965).

[8] L.W. MARPLE
J. Inorg. Nucl. 27, (1965), 1693.

[9] J.N. BUTLER
Ionic equilibrum . A mathematical Approach (Addison Wesley) (1964).

[10] W.R. GILKERSON
J. Chem. Phys. 25, (1956), 1199.

[11] E.W. DAVIES et C.B. MONK
Trans. Farad. Chem. Soc. 53 (1957), 442.

[12] W.D. BALE, E.W. DAVIES, D.B. MORGANS et C.B. MONK
Dis. Farad. Soc. 24, (1957), 94.

[13] S. AHRLAND
Acta. Chem. Scand., 5, (1951), 1271.

[14] F. NELSON et K.A. KRAUS
J. Am. Chem. Soc., 73, (1951), 2157.

[15] R.A. DAY et R.M. POWERS
J. Am. Chem. Soc., 76, (1954), 3825.

[16] D. BANERJEA et K.K. TRIPATHI
J. Inorg. Nucl. Chem., 18, (1961), 199.

[17] J.D. HEFLEY
J. Phys. Chem. 64, (1960), 870.

[18] K.A. KRAUS, F. NELSON et G.E. MOORE
J. Am. Chem. Soc., 77 (1965), 3972.

[19] D.E.B. MORGANS et C.B. MONK
Trans. Farad. Soc. 57 (1961), 463.

[20] J.J. KATZ et G.T. SEABORG
The Chemistry of the actinide elements Methuen & Co Ltd
London 1957.

[21] N. GOLDENBERG
Z. Phys. Chem. Frankfurt, 3, (1959), 1084.

[22] J. KIELLAND
J. Am. Chem. Soc., 59, (1937), 1675.

[23] V.E. MIRONOV, F. Ya. KUL'BA et V.A. NARAZOV
Rus. J. Inorg. Chem., V8, n° 4 (1963).

[24] E.C. RIGHELLATO et C.W. DAVIES
Trans. Farad. Soc., 26, (1930), 592.

[25] H.S. HARNED et M.E. FITZGERALD
J. Am. Chem. Soc., 58, (1936), 2624.

[26] I. LEDEN
Z. Phys. Chem. A 188 (1941), 160.

[27] L. ERIKSSON
Acta. Chem. Scand. 7 (1953), 1146.

[28] P. KIVALO et R. LUOTO
Suomen Kem. 30B, (1957), 163.

[29] C.E. VANDERZEE et H.J. DAWSON
J. Am. Chem. Soc., 75, (1953), 5659.

[30] Ya.I. TUR'YAN et B.P. ZHANTALAI
Russian J. of Inorg. Chem., V15, n° 8, (1960), 848.

[31] L.W. MARPLE
J. Chem. Soc. 17A, (1969), 2626.

[32] Ya. I. TUR'YAN
Zhur Analit Khim, (1956), 11, 71, (1956), 71.

[33] O.I. KHOTSYANOSKII et O.K. KUDRA
Izvest Vuz Khim, 1958 , n° 2, 36.

[34] O.I. KHOTSYANOSKII et O.K. KUDRA
Izvest Vuz Khim n° 1, (1958), 43.

[35] E.L. KING
J. Am. Chem. Soc., 71, (1949), 319.

[36] E. SJOSTROM, L. NYKANEN et P. LAITINEN
Acta Chem. Scand 16, (1962), 392.

[37] K.A. KRAUS et F. NELSON
Proceeding in the 1st Internat, Conference on the Peaciful uses of Atomic Energy, 7, (1956), 113.

[38] Y. MARCUS
non publié (1956).

[39] L.R. BUNNEY, N.E. BALLOU, J. PASCUAL et S. FOTI
Anal. Chem. 31, (1959), 324.

[40] J. KORKISCH et G.E. JANAUER
Talanta, 9, (1962), 957.

[41] J.S. FRITZ et D.J. PIETRZYK
Talanta, 8, (1961), 143.

[42] Y. MARCUS
Rapport I.A. 1087, Israël.

[43] J.L. RYAN
J. Inorg. Chem., 2, (1963), 348.

[44] T.V. ARDEN et G.A. VOOD
J. Chem. Soc. (1956), 1596.

[45] L.W. MARPLE
J. Inorg Nucl. Chem., 26, (1964), 635.

[46] F. TERA et J. KORKISCH
J. Inorg Nucl. Chem., 20, (1961), 335.

[47] V.V. FOMIN, L.N. FEDOROVA, V.V. SINKOVSKII et M.A. ANDREEVA
Zh Fiz Khim, 29, (1955), 2042.

[48] J. YOSCHIMURA et H. WAKI
Bull. Chem. Soc. Japan 35, (1962), 416.

[49] Y. MARCUS
J. Phys. Chem. 63, (1959), 1000.

[50] J. PENCINER, I. ELIEZER et Y. MARCUS
J. Phys. Chem. 69, (1965), 2955.

[51] B. TREMILLON
Bul. Soc. Chem. France, (1961), 275.

[52] S. FRONAEUS, I. LUNDQVIST et A. SONESSON
Acta Chem. Scand., 16, (1962), 1936.

[53] H. WAKI
Bull. Chem. Soc. Japan, 34, (1961), 1842.

[54] S. AHRLAND
Acta Chem. Scand., 5, (1951), 1271.

[55] T.W. NEWTON et G.M. ARCAND
J. Am. Chem. Soc., 75, (1953), 2449.

[56] K.B. YATSIMIRSKII et V.P. VASIL'EV
Instability constants of complex compound.
Pergamon Press (1960).

[57] D.D. DE FORD et D.N. HUME
J. Am. Chem. Soc. 73, (1951), 5323.

[58] G. CHARLOT
Les méthodes de la chimie analytique.
Analyse quantitative minérale (Masson), (1961).

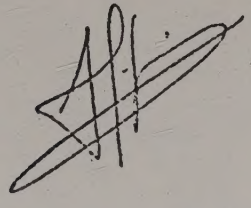
[59] G. SCHWARZENBACH
Complexometric Titrations (1969) (Methuen).

[60] DOROSHEVSKI and ROZHDESTVENSKI, DITTMAR and FAWSITT
Handbook of Chemistry and Physics, (1961).

[61] E. HÖGFELDT
J. Inorg. Nucl. Chem., 17, (1961), 302.

Manuscrit reçu le 1er mars 1973

Vu et approuvé

PARIS, le 4 mai 1972

Le Président de l'Université de PARIS VI